

Johannes Christian Jochims

Carbodiimide, IV<sup>1)</sup>

## Über eine neue Synthese aromatischer Isothiocyanate

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

(Eingegangen am 11. Dezember 1967)

■  
Aromatische primäre Amine reagieren in Pyridin mit Dicyclohexylcarbodiimid und CS<sub>2</sub> unter 0° in guter Ausbeute zu aromatischen Isothiocyanaten und 1.3-Dicyclohexyl-thioharnstoff, *p*-Nitranilin reagiert jedoch zum 1.2.3-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-guanidin. Sekundäre aliphatische und aromatische Amine setzen sich unter diesen Umständen nicht um. Die gelbe Lösung von Triäthylamin in CS<sub>2</sub> wird durch Zugabe von Carbodiimid weitgehend entfärbt. Die Reaktionsmechanismen werden besprochen.

■  
Wie kürzlich beschrieben<sup>1)</sup>, reagieren aliphatische primäre Amine mit CS<sub>2</sub> und Dicyclohexylcarbodiimid (**4**) in Äther bei Temperaturen unter 0° zu Isothiocyanaten **6** und 1.3-Dicyclohexyl-thioharnstoff (**7**). Unter den gleichen Umständen verbrauchen jedoch die weniger basischen aromatischen Amine nur ein halbes Moläquivalent Carbodiimid, und es entstehen neben **6** quantitativ symmetrisch substituierte Diaryl-thioharnstoffe.

Verwendet man jedoch Pyridin als Lösungsmittel und gibt in einigen Fällen noch ein Moläquivalent Triäthylamin hinzu, so erhält man auch aus primären aromatischen Aminen bei Temperaturen unter 0° die Isothiocyanate in guter Ausbeute, wie die Beispiele in der Tabelle zeigen, und nur kleine Mengen 1.3-Diaryl-thioharnstoffe als Nebenprodukte.


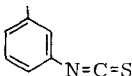
Nach der Carbodiimidmethode lassen sich also aliphatische und aromatische Isothiocyanate einfach und unter besonders milden Bedingungen herstellen. Zur Aufarbeitung der Reaktionsansätze kocht man lediglich nach Abdampfen des Lösungsmittels den Rückstand mit Benzin aus, in dem die Senföle leicht, die substituierten Thioharnstoffe jedoch nicht löslich sind.

Pyridyl-(3)-isothiocyanat, bisher durch thermische Zersetzung des Methylesters der Pyridyl-(3)-dithiocarbaminsäure zugänglich<sup>2)</sup>, entsteht nach unserer Methode in guter Ausbeute nur, wenn man dem Reaktionsansatz ein Moläquivalent Triäthylamin zufügt.

<sup>1)</sup> III. Mittel.: J. C. Jochims und A. Seeliger, Angew. Chem. **79**, 151 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 174 (1967).

<sup>2)</sup> E. B. Knott, J. chem. Soc. [London] **1956**, 1644.

Dargestellte Isothiocyanate  $R-N=C=S$ 

R	% Ausb.	Schmp.
$C_6H_5$	87	Sdp. <sub>11</sub> 94–96°
$\alpha$ -Naphthyl-	96	56°
$\beta$ -Naphthyl-	96	58°
$p$ -HO- $C_6H_4$	75	40°
	84	Sdp. <sub>11</sub> 106–108°
	70	53°

Ebenso gibt *m*-Phenylendiamin nur nach Zugabe von 2 Moläquivalenten Triäthylamin in befriedigenden Mengen das sonst schlecht zugängliche<sup>3)</sup> *m*-Phenylendiisothiocyanat.

*o*-Phenylendiamin verbraucht mit oder ohne Zusatz von Triäthylamin ein Moläquivalent Carbodiimid, und es entstehen 92% Benzimidazolinthion-(2)\*).

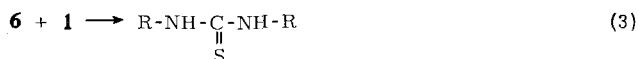
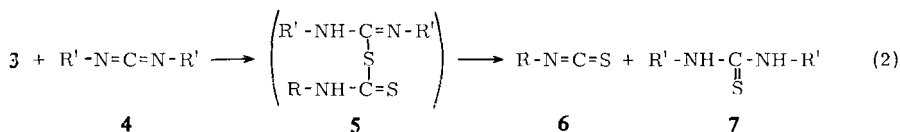
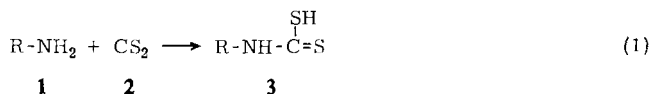
Das wenig basische *p*-Nitranilin schließlich reagiert auch nach Zusatz von Triäthylamin nicht zum *p*-Nitro-phenylsenföl, sondern zu einem Gemisch von etwa gleichen Teilen 1.2.3-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-guanidin und 1.3-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-thioharnstoff, welcher sich mit weiterem *p*-Nitranilin und Carbodiimid ebenfalls zum Tris-nitrophenyl-guanidin umsetzen läßt. Läßt man unter sonst gleichen Bedingungen das Carbodiimid fort, so bildet *p*-Nitranilin im Wesentlichen nur das Triäthylammoniumsalz der *p*-Nitro-phenyldithiocarbaminsäure.

Für den Mechanismus dieser Synthesen ist anzunehmen, daß sich aus dem Amin mit  $CS_2$  nach Gl. (1) die Dithiocarbaminsäure **3** (als Salz) bildet, die mit dem Carbodiimid **4** über ein Zwischenprodukt der Art **5** zum Senföl **6** und Dicyclohexylthioharnstoff **7** reagiert. Bildet sich die verbrauchte Dithiocarbaminsäure **3** nicht schnell genug nach, so reagiert **6** mit noch vorhandenem **1** seinerseits nach Gl. (3) zum Thioharnstoff **8**.

\*) Diese Verbindung zeigt im 100 MHz-Protonenresonanzspektrum in Dimethylsulfoxid- $d_6$ /Aceton- $d_6$  (1:1) nur ein Signal für die beiden mit  $D_2O$  austauschbaren Protonen bei  $\delta = 12.45$  ppm gegen Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Verbindung liegt also wohl nicht als 2-Mercapto-benzimidazol vor.

3) O. Billeter und A. Steiner, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 228 (1887).

4) Vgl. auch G. D. Thorn und R. A. Ludwig, „The Dithiocarbamates and Related Compounds“ S. 43 ff, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam – New York 1962.

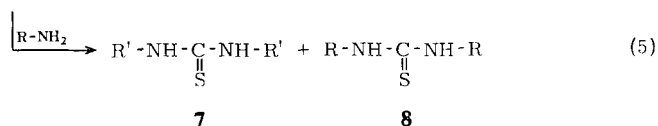
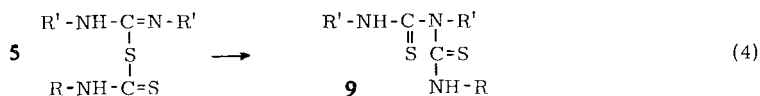


R = Aryl oder Alkyl<sup>1)</sup>

R' = Cyclohexyl

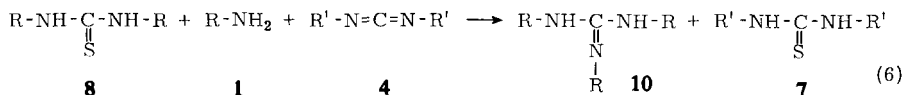
Bei den stark basischen aliphatischen Aminen ist die Reaktion (1) auch in Lösungsmitteln wie Äther oder Tetrahydrofuran schnell. Bei den weniger basischen aromatischen Aminen scheint Pyridin die Bildung von **3** zu katalysieren und Triäthylamin die Dithiocarbamidsäuren durch Salzbildung zu stabilisieren<sup>4)</sup>. Salze der Dithiocarbamidsäuren **3** fallen in einigen Fällen zu Beginn der Reaktion aus, gehen jedoch bald wieder in Lösung.

In Analogie zu anderen Umsetzungen mit Carbodiimiden<sup>5)</sup> sind weiterhin folgende Reaktionen denkbar:



Dithiobiurete der Art **9** wurden bisher nicht beobachtet. Reaktionen nach Gl. (3) oder (5) spielen mit abnehmender Basizität der Amine einen zunehmende Rolle.

Im Falle des *p*-Nitranilins muß weiterhin folgende neuartige Reaktion mit Carbodiimiden angenommen werden:

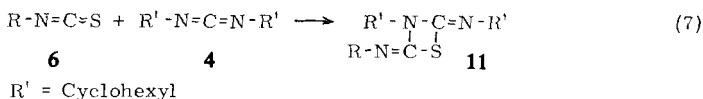


R = *p*-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Wir untersuchen zur Zeit, ob sich die Umsetzung von Thioharnstoffen mit Aminen in Gegenwart von Carbodiimid und einer Base zu Guanidinen verallgemeinern läßt.

<sup>5)</sup> Übersicht: F. Kurzer und K. Douraghi-Zadeh, Chem. Reviews **67**, 107 (1967).

Nachteilig kann sich auch eine Addition von gebildetem Senföl an noch unverbrauchtes Carbodiimid<sup>6)</sup> nach Gl. (7) auswirken.

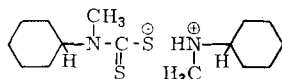


Ein Additionsprodukt **11** als Nebenprodukt beobachtete *Schulz*<sup>7)</sup> bei größeren Ansätzen zur Darstellung von Benzhydrylisothiocyanat aus Benzhydrylamin, CS<sub>2</sub> und Dicyclohexylcarbodiimid<sup>1)</sup>.

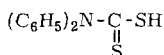
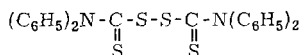
Sekundäre aliphatische und aromatische Amine reagieren unter den Bedingungen, unter denen primäre Amine Senföle ergeben, nicht. Denkbar wäre die Bildung von tetrasubstituierten Thioharnstoffen analog Gl. (5) oder von Thiurammonsulfiden in Analogie zur Anhydridbildung bei den Carbonsäuren<sup>5)</sup>.

Methylanilin wird beim Versuch der Umsetzung mit CS<sub>2</sub> und Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin quantitativ zurückgewonnen. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich das Carbodiimid, jedoch bildet sich kein Dicyclohexylharnstoff.

Kocht man *N*-Methyl-cyclohexylamin in Äther oder Pyridin mit CS<sub>2</sub> und Dicyclohexylcarbodiimid 3 Tage unter Rückfluß, so lassen sich zwar kleinere Mengen Dicyclohexylthioharnstoff isolieren, hauptsächlich entsteht jedoch das Salz **12** und ein Gemisch von mindestens drei weiteren Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden.

**12**

Die in Substanz isolierbare Diphenyldithiocarbamidsäure (**13**)<sup>8)</sup>, die analog den Carbonsäuren<sup>5)</sup> mit Dicyclohexylcarbodiimid zu Tetraphenylthiurammonsulfid reagieren sollte, zerfällt in Pyridinlösung sofort in Diphenylamin und CS<sub>2</sub>. Suspendiert man **13** mit 1/2 Moläquivalent Dicyclohexylcarbodiimid in wenig Äther, so findet teilweise Reaktion statt. Man isoliert wechselnde Mengen Dicyclohexylthioharnstoff und Bis-diphenylthiocarbamoyl-disulfid (Tetraphenylthiuramdisulfid) (**14**), wobei letzteres wohl durch Einwirken von Luftsauerstoff auf **13** entsteht<sup>9)</sup>. Die Ätherlösung enthält aber auch nach Tagen nebeneinander Dicyclohexylcarbodiimid und **13**, außerdem Diphenylamin, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

**13****14**

Nach diesen Versuchen möchte man bei den primären Aminen eher das Addukt **5a** als das Tautomere **5** als unmittelbare Vorstufe des Senföls **6** annehmen.

Schließlich scheint auch zwischen tertiären Aminen, CS<sub>2</sub> und Dicyclohexylcarbodiimid eine Reaktion stattzufinden. Eine Lösung von Triäthylamin in CS<sub>2</sub> ist tiefgelb. Gibt man nur wenig

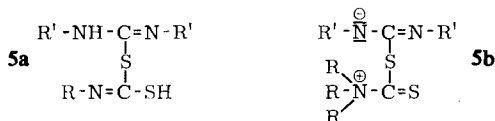
<sup>6)</sup> *H. Ulrich* und *A. A. R. Sayigh*, *Angew. Chem.* **77**, 545 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 520 (1965).

<sup>7)</sup> *B. Schulz*, persönl. Mitteil.

<sup>8)</sup> *D. Craig*, *A. E. Juve*, *W. L. Davidson*, *W. L. Semon* und *D. C. Hay*, *J. Polymer Sci.* **8**, 312, (1952).

<sup>9)</sup> l. c.<sup>4)</sup>, S. 61 ff.

Carbodiimid hinzu, so verbläut die Farbe. Auch hier könnte sich ein Analogon von **5** in der Betainform **5b** gebildet haben.



## Beschreibung der Versuche

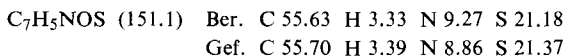
*Phenylisothiocyanat*: Zu einer auf  $-10^{\circ}$  gekühlten Lösung von 20.63 g *Dicyclohexylcarbodiimid* (0.1 Mol) in 20 ccm *Pyridin* und 40 ccm  $\text{CS}_2$  werden unter Rühren 9.31 g frisch dest. *Anilin* (0.1 Mol) in 20 ccm *Pyridin* getropft. Man rührt 3 Stdn. bei  $-10$  bis  $0^{\circ}$ , dann 18 Stdn. bei  $+20^{\circ}$ , saugt den ausgeschiedenen 1.3-Dicyclohexyl-thioharnstoff ab, der mit Äther gewaschen wird. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen. Von wiederum ausgeschiedenem Dicyclohexylthioharnstoff wird abgesaugt, das Filtrat i. Vak. destilliert. Die Fraktion mit Sdp.<sub>11</sub>  $94-104^{\circ}$  wird noch einmal destilliert. Man erhält 11.7 g (87%) farbloses Öl vom Sdp.<sub>11</sub>  $94.5-95.5^{\circ}$  mit richtiger Elementaranalyse.

Die Ausb. an 1.3-Dicyclohexyl-thioharnstoff vom Schmp.  $180-183^{\circ}$  beträgt 21.8 g (91%).

*$\alpha$ -Naphthylisothiocyanat*: Wie vorstehend aus 14.32 g  *$\alpha$ -Naphthylamin* (0.1 Mol). Der nach Absaugen der ersten Fraktion Dicyclohexylthioharnstoff und Verdampfen des Filtrats i. Vak. verbleibende Rückstand wird 3 mal mit je 25 ccm *Benzin* ( $50^{\circ}$ ) ausgekocht und abgesaugt. Nach Verdampfen der vereinigten Benzinextrakte i. Vak. erhält man 17.8 g (96%) gelbliche Kristalle, die wie  $\beta$ -Naphthylisothiocyanat gereinigt werden: farblose Kristalle vom Schmp.  $56^{\circ}$  <sup>10)</sup>.

*$\beta$ -Naphthylisothiocyanat*: Darstellung wie  $\alpha$ -Naphthylisocyanat. Man erhält 17.8 g (96%) gelbliche Kristalle, die in *Bezin* ( $50^{\circ}$ ) gelöst werden. Es wird mit wenig Carboraffin filtriert, i. Vak. eingedampft und in 36 ccm *Benzin* ( $50^{\circ}$ ) unter Erwärmen gelöst. Bei  $-15^{\circ}$  kristallisieren 15.1 g vom Schmp.  $57-58^{\circ}$  <sup>10)</sup>.

*p-Hydroxy-phenylisothiocyanat*: Zu einer auf  $-10^{\circ}$  gekühlten Lösung von 20.63 g *Dicyclohexylcarbodiimid* (0.1 Mol) in 10 ccm *Pyridin* und 40 ccm  $\text{CS}_2$  wird unter Rühren eine Lösung von 10.91 g farblosem *p-Amino-phenol* (0.1 Mol) in 60 ccm *Pyridin* getropft. Es wird 3 Stdn. bei  $-10^{\circ}$ , dann 3 Stdn. bei  $+20^{\circ}$  gerührt und vom Thioharnstoff abgesaugt, der mit *Benzol* gewaschen wird. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 100 ccm *Benzol* aufgenommen. Es wird filtriert, der Rückstand mit *Benzol* gewaschen, das Filtrat mit *n* HCl und anschließend mit Wasser gewaschen, über Sikkon und einer Spatelspitze Oxalsäure <sup>11)</sup> getrocknet, unter Zusatz von wenig Carboraffin filtriert und i. Vak. eingedampft. Es hinterbleiben 17 g eines gelben Sirups, die entweder i. Vak. destilliert werden, wobei sich stets etwas Senföl zersetzt und auch bei wiederholter Destillation ein Siedintervall Sdp.<sub>11</sub>  $170-185^{\circ}$  beobachtet wird <sup>12)</sup>; oder es wird in 17 ccm *Benzol* gelöst, mit 17 ccm *Benzin* ( $50^{\circ}$ ) versetzt und bei  $-15^{\circ}$  aufbewahrt. Nach systematischer Aufarbeitung der Mutterlauge erhält man 11.3 g (75%) blaßgelbe Nadeln, die aus *Benzol*/*Benzin* umkristallisiert werden. Farblose Nadeln vom Schmp.  $40^{\circ}$ .



Die Ausbeute von 1.3-Dicyclohexyl-thioharnstoff beträgt 20.0 g (83%).

<sup>10)</sup> K. Mainzer, Ber. dtsh. Chem. Ges. **16**, 2016 (1883).

<sup>11)</sup> F. Zetzsche und A. Fredrich, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 363 (1939).

<sup>12)</sup> K. H. Slotta und H. Dressler, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 888 (1930).

*m*-Phenylendiisothiocyanat: Zu einer auf  $-10^{\circ}$  gekühlten Lösung von 10.1 g Triäthylamin (0.1 Mol) in 20 ccm Pyridin und 40 ccm  $CS_2$  wird unter Rühren eine Lösung von 5.41 g farblosem *m*-Phenylendiamin (0.05 Mol) in 20 ccm Pyridin getropft. Es fällt Substanz aus. Nach 1 Stde. wird eine Lösung von 20.63 g Dicyclohexylcarbodiimid (0.1 Mol) in 20 ccm Pyridin zugetropft und anschließend 3 Stdn. bei  $-10^{\circ}$ , dann 5 Stdn. bei  $+20^{\circ}$  gerührt. Die anfangs ausgefallene Substanz geht wieder in Lösung, und Dicyclohexylthioharnstoff fällt aus. Es wird abgesaugt, mit Äther gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 100 ccm und zweimal mit 50 ccm Benzin ( $50^{\circ}$ ) ausgekocht. Die Benzinextrakte werden mit *n* HCl und Wasser gewaschen, über Sikkon getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach Verreiben mit 5 ccm Benzin ( $40^{\circ}$ ) bei  $0^{\circ}$ . Man erhält 6.7 g Nadeln, die wie  $\beta$ -Naphthylisothiocyanat gereinigt werden. 5.5 g (70%) nahezu farblose Kristalle vom Schmp.  $53^{(3)}$ .

$C_8H_4N_2S_2$  (192.1) Ber. C 50.00 H 2.10 N 14.58 S 33.31

Gef. C 50.51 H 2.45 N 14.89 S 33.71

Pyridyl-(3)-isothiocyanat<sup>2)</sup>: Die Umsetzung wird mit 9.41 g 3-Amino-pyridin (0.1 Mol), wie für *m*-Phenylendiisothiocyanat beschrieben, durchgeführt. Ein dithiocarbamidsaures Salz fällt intermediär nicht aus. Nach beendeter Reaktion wird vom Dicyclohexylthioharnstoff abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, filtriert, wieder i. Vak. eingedampft und in Benzin ( $40^{\circ}$ ) aufgenommen. Dabei kristallisierten 1.5 g 1,3-Di-[pyridyl-(3)]-thioharnstoff, aus Äthanol/Benzin Schmp.  $183^{\circ}$  (Zers.).

$C_{11}H_{10}N_4S$  (230.2) Ber. N 24.34 S 13.90 Gef. N 23.81 S 14.14

Die Benzinlösung wird i. Vak. destilliert. Man erhält 11.4 g (84%) farbloses Öl vom Sdp.<sub>12</sub>  $105-115^{\circ}$ , nach Redestillation Sdp.<sub>11</sub>  $106-108^{\circ}$ .

$C_6H_4N_2S$  (136.1) Ber. C 52.94 H 2.96 N 20.58 S 23.52

Gef. C 53.19 H 3.58 N 20.35 S 23.57

Benzimidazolinthion-(2): *o*-Phenylendiamin wird umgesetzt, wie bei *m*-Phenylendiisothiocyanat beschrieben. Die klare bräunliche Reaktionslösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Dabei kristallisieren 16.6 g, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Aus den eingedampften Mutterlaugen kristallisieren nach Aufnahme in Benzin ( $50^{\circ}$ ) weitere 4 g weniger rein. Die Mutterlaugen werden i. Vak. destilliert. Man erhält mit Sdp.<sub>11</sub>  $158-165^{\circ}$  8.2 g eines erstarrenden Öles, welches nach dem NMR- und IR-Spektrum reines Dicyclohexylcarbodiimid ist. Die 20.6 g Kristalle werden mit 80 ccm  $CHCl_3$  ausgekocht. Es wird abgesaugt und der Rückstand mit 20 ccm  $CHCl_3$  ausgekocht. 6.9 g (92%) farblose Prismen vom Schmp.  $315-317^{\circ}$  (Zers.) bleiben zurück, die aus 100 ccm 95proz. Äthanol umkristallisiert werden. 4.4 g derbe Prismen vom Schmp.  $315-317^{\circ}$  (Zers.).

$C_7H_6N_2S$  (150.2) Ber. C 55.99 H 4.03 S 21.32 Gef. C 55.52 H 3.86 S 21.71

Die  $CHCl_3$ -Extrakte enthalten nach dem Protonenresonanzspektrum 1,3-Dicyclohexylthioharnstoff.

1,2,3-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-guanidin (10): Eine Lösung von 13.81 g *p*-Nitranilin (0.1 Mol), 13.75 g Dicyclohexylcarbodiimid (0.067 Mol) und 10.12 g Triäthylamin (0.1 Mol) in 80 ccm Pyridin und 40 ccm  $CS_2$  wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend 3 Tage bei  $20^{\circ}$  gerührt. Dann wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 200 ccm Äther aufgenommen. Dabei kristallisieren 27.2 g, die abgesaugt und mit Äther gewaschen werden. Das Protonenresonanzspektrum in Dimethylsulfoxid- $d_6$  zeigt (durch Vergleich mit den reinen Komponenten) ein Gemisch von Dicyclohexylthioharnstoff sowie 1,2,3-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-guanidin : 1,3-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-thioharnstoff  $\approx$  1:1.

Zur Gewinnung des Guanidins wird das Kristallisat mit 80 ccm, darauf mit 20 ccm  $\text{CHCl}_3$  ausgekocht und abgesaugt. Es hinterbleiben 7.7 g (55%) gelbe Kristalle vom Schmp. 245 bis 246° (Zers.), die nach dem NMR-Spektrum reines 1.2.3-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-guanidin sind<sup>13)</sup>. Der Schmp. ändert sich durch Umkristallisation aus viel Essigester/Äthanol nicht.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_6$  (422.4) Ber. C 54.03 H 3.34 N 19.90 Gef. C 53.83 H 3.50 N 20.38

In einem zweiten Ansatz wurden 28.0 g Rohkristallisat gewonnen, die in 60 ccm *Pyridin* mit 6.9 g *p*-Nitranilin, 10 g *Dicyclohexylcarbodiimid* und 6 g *Triäthylamin* 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurden. Nach Abdampfen des Lösungsmittels zeigte das Protonenresonanzspektrum neben *Dicyclohexylthioharnstoff* 1.2.3-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-guanidin und nur Spuren 1.3-Bis-[*p*-nitro-phenyl]-thioharnstoff.

*p*-Nitro-phenyldithiocarbamidsäure, *Triäthylammoniumsalz*: Läßt man bei der Darstellung von 1.2.3-Tris-[*p*-nitro-phenyl]-guanidin das *Dicyclohexylcarbodiimid* fort, so erhält man bei sonst gleichen Bedingungen 16.6 g (53%) rotbraune Nadeln, die aus Aceton verlustreich umkristallisiert werden. Dabei kristallisieren nebeneinander lange orangefarbene Nadeln und derbe rote Prismen vom gleichen Schmp. 115–117° (Zers.) und gleichen Protonenresonanzspektrum.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2]$  (315.3) Ber. C 49.51 H 6.71 S 20.30 Gef. C 49.43 H 6.62 S 19.90

*Bis-diphenylthiocarbamoyl-disulfid* (*Tetraphenylthiuramdisulfid*) (14): 2.3 g *Diphenyldithiocarbamidsäure* (13)<sup>8)</sup> werden in 10 ccm Äther mit 0.97 g *Dicyclohexylcarbodiimid* im geschlossenen Kolben 3 Tage bei 20° magnetisch gerührt. Dann wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Man erhält 1.3 g, die nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch von *Dicyclohexylthioharnstoff* und *Tetraphenylthiuramdisulfid* sind. Aus den Mutterlaugen kristallisieren noch 0.5 g eines ähnlichen Gemischs. Diese 1.8 g werden in 18 ccm *Dimethylsulfoxid* aufgeschlämmt. Nach 2 Stdn. saugt man 0.8 g gelbes *Bis-diphenylthiocarbamoyl-disulfid* vom Schmp. 225° (Zers.) ab.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$  (488.5) Ber. C 63.92 H 4.13 N 5.74 S 26.21  
Gef. C 64.36 H 4.36 N 5.35 S 25.28

<sup>13)</sup> E. Dyer und T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **54**, 777 (1932).