

Der aus Diacetonamin und Tolylsenöl dargestellte Diaceton-tolythioharnstoff schmilzt bei 168°.

0.1300 g Sbst.: 3042 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O.

0.1310 g Sbst.: 12.5 ccm N (19°, 753 mm).

0.2100 g Sbst.: 0.180 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 63.63, H 7.74, N 10.67, S 12.12.

Gef. » 63.81, » 7.57, » 10.86, » 11.81.

Behandelt man denselben wie oben bei der Phenylverbindung angegeben ist, in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so erhält man zunächst ebenfalls wieder einen nicht krystallisirenden Körper, der durch Eisessig in den Anhydrodiaceton-tolytharnstoff verwandelt wird.

Dieser ist unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und sehr leicht in Alkohol. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und erhält ihn dann in Gestalt nadelförmiger Krystalle, deren Schmp. bei 151° liegt.

0.2020 g Sbst.: 5484 g CO<sub>2</sub>, 0.1554 g H<sub>2</sub>O.

0.1784 g Sbst.: 19.6 ccm N (16°, 740 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 73.04, H 7.82, N 12.17.

Gef. » 73.38, » 8.04, » 12.46.

Auch vom Diacetonxylythioharnstoff aus wurde ein entsprechender cyclischer Sauerstoffharnstoff erhalten.

#### 472. Wilhelm Traube und A. Eyme: Ueber Additionsreactionen der Carbodilimide.

[Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Institutes zu Berlin.]

(Eingegangen am 13. November.)

Der Eine von uns hat kürzlich gezeigt <sup>1)</sup>, dass das Dicyan sich mit grosser Leichtigkeit an den Natrium-Malonsäureester, -Acetessigester und ähnliche Verbindungen anlagert.

Zu dieser Additionsreaction sind beide Cyangruppen des Dicyans in gleicher Weise befähigt; man kann sowohl solche Körper darstellen, die ein Molekül der Verbindungen vom Acetessigestertypus, als auch solche, die zwei Moleküle derselben auf ein Dicyanmolekül enthalten. Bei der Prüfung, ob andere Cyanverbindungen sich ebenfalls an jene Körper anlagern lassen, hat sich, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, ergeben, dass dies im Allgemeinen nicht der Fall ist, wenigstens nicht unter den für die Anlagerung des Dicyans eingehaltenen Bedingungen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 191 und 2938.

Selbst der dem Dicyan so nahe stehende Cyanameisensäureester verhält sich in dieser Hinsicht total verschieden von jenem.

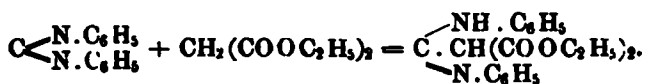
Bezüglich der Additionsfähigkeit der Cyanamide wurde das unerwartete Resultat gefunden, dass die Abkömmlinge des eigentlichen Cyanamids der Formel  $\text{CN} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$  sich nicht mit den Estern verbinden, dass dagegen die disubstituirten Carbodiimide, die sich von der Nebenform des Cyanamids ableiten, also gar nicht mehr zu den Cyanverbindungen gehören, sehr leicht Anlagerungsproducte geben.

Die Vereinigung dieser Körper, z. B. des Carbodiphenylimids mit Natrium-Malonester, geht schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch und unter Wärmeentwicklung vor sich, wenn man die alkoholischen Lösungen der beiden Substanzen mit einander vermischt.

Das Additionsproduct ist krystallinisch und kann leicht entweder durch Verdunstenlassen des Alkohols und Aufnehmen des Rückstandes mit verdünnter Säure, oder direct durch Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser und Säure gewonnen werden.

Der neue Körper besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ , enthält also die Elemente je eines Moleküls Malonsäureester und Carbodiphenylimid.

Die Vereinigung beider Componenten geht jedenfalls in folgender Weise vor sich:



Das Reactionsproduct ist also ein Abkömmling des Aethenylamidins und zwar der Diphenyl-äthenylamidin-dicarbonsäureester.

Wie der Malonester verhalten sich auch Acetessigester, Acetylaceton und ähnliche Verbindungen, und ebenso kann das Carbodiphenylimid durch andere Vertreter dieser Klasse substituirt werden.

Man hat für die Ausführung der Reaction nicht nöthig, die Natriumsalze der Methylenverbindungen darzustellen, vielmehr genügt eine Spur Natriumäthylat zur Vereinigung selbst grösserer Mengen der beiden Körperklassen.

Da die entstehenden Amidine, die zunächst jedenfalls in Form ihrer Natriumsalze auftreten, schwächere Säuren sind, als die Methylenverbindungen, so werden bis zur Vollendung der Reaction die Natriumverbindungen dieser letzteren regenerirt und können fortlaufend zur Wirkung gelangen.

Für die spätere Isolirung der neuen Körper ist diese Arbeitsweise vorzuziehen; denn man braucht dann die Lösungen nur einfach eindunsten zu lassen. Die Amidine scheiden sich so ohne Zusatz von Säure in den meisten Fällen allmählich schön krystallisirt ab.

Bei Abwesenheit jeder Spur von Natriumäthylat entstehen, wie besonders festgestellt wurde, die Additionsproducte nicht.

Der, wie oben angegeben, aus Malonester und Carbodiphenylimid dargestellte Diphenyl-äthenylamidin-dicarbonsäureester wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält farblose Nadelchen, die bei 167° ohne Zersetzung schmelzen.

0.1588 g Sbst.: 0.3813 g CO<sub>2</sub>; 0.0890 g H<sub>2</sub>O.

0.2389 g Sbst.: 27.2 ccm N (24°, 764 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 67.79, H 6.22, N 7.91.

Gef. » 67.62, » 6.43, » 8.12.

Das Amidin löst sich nicht in Wasser; in Alkohol und besonders in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich. Die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen auch die anderen, weiterhin hier beschriebenen Amidine.

Ditolyl-äthenylamidin-dicarbonsäureester, aus Carboditolylimid und Malonester; Nadeln vom Schmelzp. 125°.

0.1582 g Sbst.: 0.3995 g CO<sub>2</sub>; 0.0997 g H<sub>2</sub>O.

0.1985 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.11, H 6.81, N 7.33.

Gef. » 68.87, » 6.99, » 7.35.

Acetyl-diphenyl-äthenylamidin-carbonsäureester aus Carbodiphenylimid und Acetessigester; Schmelzp. 109°.

0.1385 g Sbst.: 0.3496 g CO<sub>2</sub>; 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

0.1635 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 763 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.37, H 6.17, N 8.64.

Gef. » 70.15, » 6.35 » 8.66.

Acetyl-ditolyl-äthenylamidin-carbonsäureester aus Acetessigester und Carboditolylimid; Krystalle vom Schmelzp. 97°.

0.1456 g Sbst.: 0.3812 g CO<sub>2</sub>; 0.0903 g H<sub>2</sub>O.

0.1784 g Sbst.: 13.2 ccm N (21°, 762 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.59, H 6.82, N 7.96.

Gef. » 71.40, » 6.89, » 8.25.

Diacetyl-diphenyl-äthenylamidin, aus Acetylaceton und Carbodiphenylimid; bei 150° schmelzende Nadeln.

0.1524 g Sbst.: 13.4 ccm N (26°, 754 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 9.53. Gef. N 9.68.

Diacetyl-ditolyl-äthenylamidin, aus Carboditolylimid und Acetylaceton; Schmelzp. 149°.

0.1330 g Sbst.: 14.4 ccm N (26°, 758 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 8.69. Gef. N 8.71.