

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

0.1300 g Sbst.: 3042 g CO₂, 0.0913 g H₂O.

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

0.2100 g Sbst.: 0.180 g BaSO₄.

C₁₄H₂₀N₂OS. 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 er-
hält man zunächst ebenfalls wieder einen nicht krystallisirenden Körper,
der durch Eisessig in den Anhydrodiacetonolythioharnstoff ver-
wandelt 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 CO₂, 0.1554 g H₂O.

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

C₁₄H₁₈N₂O. Ber. C 73.04, H 7.82, N 12.17.

Gef. » 73.38, » 8.04, » 12.46.

Auch vom Diacetonxylythioharnstoff aus wurde ein entsprechen-
der cyclischer Sauerstoffharnstoff erhalten.

472. Wilhelm Traube und A. Eyme: Ueber Additions- reactionen der Carbodiimide.

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

(Eingegangen am 13. November.)

Der Eine von uns hat kürzlich gezeigt ¹⁾, 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 dar-
stellen, 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 eben-
falls 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.

¹⁾ Diese Berichte 31, 191 und 2938.

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

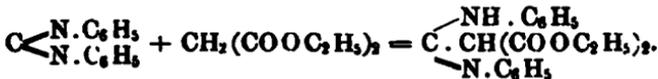
Bezüglich der Additionsfähigkeit der Cyanamide wurde das unerwartete Resultat gefunden, dass die Abkömmlinge des eigentlichen Cyanamids der Formel $CN.NH.R$ sich nicht mit den Estern verbinden, dass dagegen die disubstituirten Carbodiimide, die sich von der Nebenform des Cyanamids ableiten, also gar 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 $C_{20}H_{32}N_2O_4$, 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, Acetylacetone 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.

0.1538 g Sbst.: 0.3813 g CO₂; 0.0890 g H₂O.

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

C₂₀H₂₂N₂O₄. 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 CO₂, 0.0997 g H₂O.

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

C₂₂H₂₆N₂O₄. 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 CO₂, 0.0798 g H₂O.

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

C₁₉H₂₀N₂O₃. 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 CO₂, 0.0903 g H₂O.

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

C₂₁H₂₄N₂O₃. 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).

C₁₈H₁₈N₂O₂. 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).

C₂₀H₂₂N₂O₂. Ber. N 8.69. Gef. N 8.71.