

**165. Erich Schmidt und Willi Striewsky: Zur Kenntnis aliphatischer Carbodiimide (III. Mitteil.\*).**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 4. Juni 1941.)

I.

Die bisher dargestellten aliphatischen Carbodiimide\*) sind bei Raumtemperatur verschieden lange Zeit haltbar.

Das gemeinsame Merkmal der Carbodiimide, welche an ihrer  $\text{N} : \text{C} : \text{N}$ -Gruppe zwei primäre Reste tragen, ist die geringe Beständigkeit. Wenn die Zahl der Kohlenstoffatome in den primären Radikalen der Carbodiimide zunimmt, wird die Haltbarkeit dieser Verbindungen begünstigt<sup>1)</sup>. Der Wandel dieser Eigenschaft bei homologen Carbodiimididen ist beachtlich. Ungleich mehr als ein kohlenstoffreiches primäres Radikal beeinflußt der einfachste sekundäre Rest, die Isopropyl-Gruppe, die Beständigkeit von Carbodiimididen.

Wenn man z. B. das Verhalten des Di-*n*-propyl-carbodiimids mit demjenigen des *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimids vergleicht, ist die geringere Haltbarkeit des Di-*n*-propyl-carbodiimids unverkennbar. Offenbar wird die vermehrte Beständigkeit des *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimids durch die Isopropyl-Gruppe verursacht. Dieser Befund wird durch gleichartige Beobachtungen an anderen Carbodiimididen bestätigt<sup>2)</sup>.

Nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen sind Carbodiimide mit zwei primären Resten merklich unbeständiger als solche mit einem primären und einem sekundären Radikal. Daher kann nicht zweifelhaft sein, daß ein sekundärer Kohlenstoffrest die zunehmende Haltbarkeit von Carbodiimididen bedingt.

Die Wirkung dieser Ursache auf die Beständigkeit von Carbodiimididen ist aber beträchtlich vermehrt, wenn zwei sekundäre Kohlenstoff-Radikale an der  $\text{N} : \text{C} : \text{N}$ -Gruppe haften; Carbodiimide mit diesem Merkmal wie das Diisopropyl-, Isopropyl-cyclohexyl-, Dicyclohexyl<sup>3)</sup>-carbodiimid erweisen sich nämlich als lagerbeständige Verbindungen.

Dieser Einfluß des sekundären Kohlenstoff-Restes auf die Eigenschaften von aliphatischen Carbodiimididen wird auch durch die Unterschiede im Verhalten gegen Natrium gekennzeichnet. Die Veränderungen der Carbodiimide während des Aufbewahrens sind den Vorgängen nicht unähnlich, welche als sehr beschleunigt an diesen Verbindungen in Gegenwart von Natrium beobachtet werden. Daher kann man zuweilen die Beständigkeit von Carbodi-

\*) I. Mitteil.: E. Schmidt, F. Hitzler u. E. Lahde, B. 71, 1933 [1938]; II. Mitteil.: E. Schmidt u. W. Striewsky, B. 78, 286 [1940].

<sup>1)</sup> Z. B. ist nach den Angaben von H. Staudinger und E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 881 [1921], Diäthyl-carbodiimid nach mehreren Tagen dickflüssig; die Menge des veränderten Di-*n*-propyl-carbodiimids beträgt nach 4 Monaten etwa 4 %. Methyl-[methoxymethyl]-carbodiimid ist nach wenigen Tagen, *n*-Propyl-[methoxymethyl]-carbodiimid nach 7—8 Wochen völlig verändert; die Menge des veränderten Isohexyl-[methoxymethyl]-carbodiimids beträgt nach 13 Wochen etwa 56 %. Vergl. B. 78, 288, 289, 291 [1940]; der Isohexyl-Rest besitzt die Konstitution  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ .

<sup>2)</sup> Z. B. ist *n*-Propyl-[methoxymethyl]-carbodiimid nach 7—8 Wochen völlig erstarrt; die Menge des veränderten Isopropyl-[methoxymethyl]-carbodiimids beträgt nach 5 Wochen etwa 5 %. Vergl. B. 78, 289 [1940].

<sup>3)</sup> B. 71, 1938 [1938].

imiden nach dem jeweiligen Verhalten gegen Natrium vergleichsweise beurteilen.

Besonders bei isomeren Carbodiimiden, welche primäre oder sekundäre Kohlenstoff-Reste als konstitutionelle Unterschiede besitzen, findet man eindeutig, daß eine zunehmende Haltbarkeit während des Lagerns auch von einer vermehrten Beständigkeit gegen Natrium begleitet ist.

Unter der Einwirkung von Natrium erstarren z. B. das Di-*n*-propyl-carbodiimid innerhalb 1 Stde., das *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimid nach 6 Stdn. zu festen Massen. Das Diisopropyl-carbodiimid ist durch Natrium nach  $2\frac{1}{2}$  Monaten zu etwa 50% verwandelt. Natrium verändert das *n*-Propyl-cyclohexyl-carbodiimid nach 1 Monat vollständig, dagegen das Isopropyl-cyclohexyl-carbodiimid in 2 Monaten zu etwa 25%; die Wirkung des Natriums auf das Dicyclohexyl-carbodiimid ist kaum beachtlich.

Nach diesen Befunden ist die Beständigkeit der Carbodiimide mit zwei sekundären Kohlenstoff-Radikalen gegen Natrium besonders groß.

Wichtig ist noch eine Bemerkung über die Unterschiede im Verhalten des *n*-Propyl-cyclohexyl- und des *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimids sowie des Isopropyl-cyclohexyl-, Dicyclohexyl- und des Diisopropyl-carbodiimids gegen Natrium.

Die Vergleiche lehren nämlich, daß die Cyclohexyl-Gruppe mehr als der Isopropyl-Rest die Haltbarkeit von Carbodiimiden begünstigt, welche demnach je nach Beschaffenheit des sekundären Kohlenstoff-Radikals noch wandelbar ist.

Nach den bisherigen Befunden ist also für die Dauer der Haltbarkeit von Carbodiimiden bedeutsam, ob an deren .N:C:N-Gruppe primäre oder sekundäre Kohlenstoff-Radikale haften. Sekundäre Reste verursachen ungleich mehr als kohlenstoffreichere primäre Radikale die zunehmende Beständigkeit von Carbodiimiden. Carbodiimide mit zwei sekundären Resten sind lagerbeständige Verbindungen.

Diese Ergebnisse ermöglichen in gewissem Umfang die Haltbarkeit von Carbodiimiden im voraus zu bestimmen und dienen demnach als Hinweise auf die Wahl von Kohlenstoff-Resten bei der Darstellung von beständigen Carbodiimiden..

## II.

Für die Darstellung von Carbodiimiden empfohlen wir bisher<sup>4)</sup>, Thioharnstoffe mit Quecksilberoxyd D. A. B. 6 und hinreichenden Mengen von getrockneten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur zu schütteln.

Nach diesem Verfahren werden zahlreiche Carbodiimide in befriedigender Ausbeute neben geringen Mengen der jeweiligen Harnstoffe erhalten.

Bisweilen kann aber die Bildung von Harnstoffen so bevorzugt sein, daß die Ausbeuten an gewissen Carbodiimiden als gering zu bezeichnen sind. Ein häufiges Merkmal dieser gelegentlichen Schwierigkeit ist, daß die Ausbeuten an Carbodiimiden und die Mengen der Harnstoffe je nach Wahl des Lösungsmittels verschieden sind.

Vergleichsweise entstehen Harnstoffe am wenigsten, wenn die Umsetzung zwischen Thioharnstoffen und Quecksilberoxyd in Äther nach nicht zu langer Zeit beendet ist.

<sup>4)</sup> B. 71, 1933 [1938]; 73, 286 [1940].

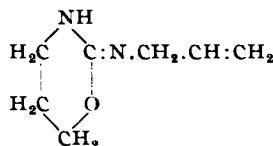
Daher war zu vermuten, daß bei schnellerem Verlauf der Reaktion in Äther die Ausbeuten an Carbodiimiden vermehrt und die Mengen an Harnstoffen verringert sind. Diese Annahme ist nach dem Ergebnis unserer Bemühungen berechtigt. Wir beobachteten, daß die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Thioharnstoffe in Gegenwart von Äther durch genügende Mengen Wasser sehr begünstigt wird. Die Dauer der nunmehr beschleunigten Umsetzung von Thioharnstoffen mit Quecksilberoxyd wird noch beträchtlich verkürzt, wenn frisch gefälltes, nicht getrocknetes Quecksilberoxyd verwendet wird, welches viel wirksamer als das oft bewährte Quecksilberoxyd D. A. B. 6 ist.

Nach diesen Erfahrungen schütteln wir bei Raumtemperatur Thioharnstoffe in Gegenwart von Äther mit einer wässr. Suspension von frisch gefälltem, nicht getrocknetem Quecksilberoxyd. Die bisherigen Ergebnisse mit diesem Verfahren zur Darstellung von Carbodiimiden sind sehr befriedigend; denn bei der beschleunigten Reaktion sind die Ausbeuten an Carbodiimiden größer und die Mengen an Harnstoffen kleiner als bei der früheren Arbeitsweise.

Das nunmehr angegebene Verfahren eignet sich besonders für die Darstellung des *n*-Propyl-cyclohexyl- und des Diisopropyl-carbodiimids, da diese Verbindungen, in getrockneten Lösungsmitteln nach langem Schütteln mit Quecksilberoxyd D. A. B. 6 bereitet, in einer Ausbeute von nur 60—70% neben reichlichen Mengen des jeweiligen Harnstoffs erhalten werden.

### III.

Aus dem *N*-[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-*N'*-allyl-thioharnstoff wird mittels Quecksilberoxyds in getrockneten Lösungsmitteln das [ $\gamma$ -Oxy-propyl]-allyl-carbodiimid bereitet. Diese Verbindung ist das Homologe des [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-allyl-carbodiimids<sup>5)</sup> und ebenso wie dieses eine Base. Wir betrachten daher auch das [ $\gamma$ -Oxy-propyl]-allyl-carbodiimid als einen cyclischen *O*-substituierten Isoharnstoff<sup>6)</sup>, welcher sehr wahrscheinlich die Konstitution des 2-Allylimino-tetrahydro-1,3-oxazins besitzt:



Das 2-Allylimino-oxazolidin sowie das 2-Allylimino-tetrahydro-1,3-oxazin liefern Pikrate, aus denen die Basen unverändert mittels Kaliumcarbonat wieder erhalten werden.

#### Beschreibung der Versuche.

##### *Di-n*-propyl-carbodiimid<sup>7)</sup>.

20 g (1 Mol.) fein zerriebener *N,N'-n*-Dipropyl-thioharnstoff werden im Scheidetrichter mit 350 ccm Äther übergossen und nach Zugabe

<sup>5)</sup> B. 71, 1937 [1938].

<sup>6)</sup> Vergl. B. 71, 1933 [1938].

<sup>7)</sup> Vergl. B. 71, 1934 [1938].

der Suspension<sup>8)</sup> von 2.5 Mol. frisch gefälltem Quecksilberoxyd in 400 ccm Wasser geschüttelt. Nach 2—3 Min. ist die Umsetzung gewöhnlich beendet<sup>9)</sup>, das Quecksilbersulfid ist geflockt, und die flüssigen Schichten können getrennt werden. Hierauf wird die wäbr. Schicht noch 2-mal ausgeäthert; die vereinigten äther. Lösungen des Carbodiimids werden filtriert und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung einer Widmer-Spirale wird das verbliebene Carbodiimid unter 10 mm in eisgekühlte Vorlagen destilliert. Man erhält neben sehr wenig Rückstand 14.7 g (93% d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das Di-n-propyl-carbodiimid analysenrein bei 53—54°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 75°). Frisch destilliert, erwärmt es sich nach dem Einpressen von Natriumdraht und erstarrt in etwa 1 Stde. zu einer weißen festen Masse.

Gemäß den Angaben für die Darstellung des Di-n-propyl-carbodiimids werden die folgenden zwei isomeren Carbodiimide bereitet.

#### *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimid.

Aus 20 g fein zerriebenem *N*-n-Propyl-*N'*-isopropyl-thioharnstoff erhält man nach Schütteln während 2—3 Min.<sup>9)</sup> 14.2 g (90% d. Th.) farbloses *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet es analysenrein bei 45°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 60°).

3.352 mg Sbst.: 8.205 mg CO<sub>2</sub>, 3.319 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.62, H 11.18. Gef. C 66.80, H 11.08.

Das *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimid wird nach 4 Wochen trübe und scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper ab, dessen Menge nach 5 Monaten etwa 0.5% des aufbewahrten Carbodiimids beträgt. Die Destillation dieser gelagerten, filtrierten Verbindung ergibt neutrales *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimid von dem zuvor angegebenen Siedepunkt.

Frisch destilliertes *n*-Propyl-isopropyl-carbodiimid wird durch eingepressten Natriumdraht während etwa 6 Stdn. in eine weiße, feste Masse verwandelt.

*N*-n-Propyl-*N'*-isopropyl-thioharnstoff: Die Lösung von 35 g (1.06 Mol.) über Kalium destilliertem *n*-Propylamin in 120 ccm getrocknetem Äther wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 56.7 g (1 Mol.) Isopropyl-senföl<sup>10)</sup> in 150 ccm getrocknetem

<sup>8)</sup> Die verwendete Suspension von Quecksilberoxyd wird folgendermaßen bereitet: In einem Mischzylinder läßt man zu der Lösung von 40.5 g Natriumhydroxyd in 640 ccm Wasser von Raumtemperatur die 30° warme Lösung von 85 g Quecksilberchlorid in 1700 ccm Wasser langsam unter häufigem Schütteln fließen. Nach dem Absetzen des Quecksilberoxyds wird die überstehende Flüssigkeit abgehebert und das Quecksilberoxyd im Mischzylinder mit 2 l Wasser mehrmals geschüttelt. Nach dieser 6-mal wiederholten Behandlung des Quecksilberoxyds reagiert das Wasser neutral und ist von Chlorid frei. Wenn alsdann das Volumen des suspendierten Quecksilberoxyds weniger als 300 ccm beträgt, wird dieses in den Scheide-trichter mit so viel Wasser gespült, daß die Suspension etwa 400 ccm einnimmt.

<sup>9)</sup> Alsdann wird eine Probe der äther. Schicht von ammoniakalischer Silberlösung nicht mehr dunkel gefärbt.

<sup>10)</sup> Wir bereiteten das Isopropyl-senföl (vergl. E. Jahn, Monatsh. Chem. 3, 168 [1882]) nach dem Verfahren von M. Delépine, Compt. rend. Acad. Sciences 144, 1126 [1907]; Bull. Soc. chim. France [4] 8, 642 [1908]; die Verbindung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und unter verminderter Druck in eisgekühlte Vorlagen destilliert. Ausb. 70% d. Th.; Sdp.<sub>10</sub> 29—30° (F. i. D., Ölbad-Temp. 45%).

Äther getropft. Das Gemisch, aus dem alsbald der Thioharnstoff krystallisiert, wird nach 12 Stdn. in einer Kältemischung gekühlt. Hierauf wird die Verbindung abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet; aus der Mutterlauge erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers noch eine geringe Menge von Thioharnstoff. Ausb. 88.7 g (98.7 % d. Th.). Die Verbindung wird im Extraktor mit 250 ccm getrocknetem Äther behandelt; die Krystallisation wird in einer Kältemischung vervollständigt. Der abgesaugte Thioharnstoff ist analysenrein und schmilzt bei 90—91°.

4.559 mg Sbst.: 8.802 mg CO<sub>2</sub>, 4.141 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 52.45, H 10.06. Gef. C 52.69, H 10.16.

### Diisopropyl-carbodiimid.

Aus 20 g fein zerriebenem *N,N'*-Diisopropyl-thioharnstoff erhält man nach Schütteln während 10—15 Min.<sup>9)</sup>: 14.4 g (91% d. Th.) farbloses Diisopropyl-carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet es analysenrein bei 36—37°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 50°).

23.84, 25.23 mg Sbst. 58.27, 61.47 mg CO<sub>2</sub>, 23.37, 24.52 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.62, H 11.18. Gef. C 66.70, 66.49, H 10.97, 10.88.

Das Diisopropyl-carbodiimid bewahrt sein unverändertes Aussehen und destilliert nach 8½ Monaten ohne Rückstand als neutrale analysenreine Verbindung. Zuweilen beobachtet man in Präparaten dieses Carbodiimids, welche geringe Mengen von Feuchtigkeit enthalten, nach mehreren Monaten lange Nadeln des *N,N'*-Diisopropyl-harnstoffs<sup>11)</sup>), welcher nach dem Umkristallisieren aus siedendem Alkohol bei 187—188° schmilzt.

Frisch destilliertes Diisopropyl-carbodiimid wird nach dem Einpressen von Natriumdraht alsbald gelblich, bleibt indes klar. Die Verbindung, 2½ Monate über Natriumdraht aufbewahrt, gab nach der Destillation etwa gleiche Teile von zähflüssigem Rückstand und von basisch reagierendem Carbodiimid, welches, nochmals destilliert, den zuvor angegebenen Siedepunkt aufwies.

*N,N'*-Diisopropyl-thioharnstoff: Die Lösung von 59 g (1 Mol.) über Kalium destilliertem Isopropylamin in 100 ccm Benzol wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 47 g (0.62 Mol.) Schwefelkohlenstoff in 250 ccm Benzol langsam getropft. Als bald beginnt das Dithiocarbamat sich abzuscheiden; nach beendet Zugabe des Amins wird das breiige Reaktionsgemisch 12 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und hierauf unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. In 3—4 Stdn. ist das Dithiocarbamat gelöst; nach 50-stdg. Sieden der Lösung läßt man erkalten; nach etwa 12 Stdn. wird der Thioharnstoff abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 74 g (92.5 % d. Th.).

Die Verbindung wird im Extraktor mit 300 ccm Benzol behandelt. Der Thioharnstoff krystallisiert analysenrein in flachen Prismen, die häufig mehrere Zentimeter lang sind. Schmp. 141—141.5°. Der gleiche Schmp. des Thioharnstoffs wird auch nach dem Umkristallisieren aus siedendem Wasser beobachtet. Dieser Hinweis ist nicht unwichtig, weil nach der Angabe von E. Jahn<sup>10)</sup> aus heißem Wasser umkristallisierter *N,N'*-Diisopropyl-thioharnstoff bei 161° schmilzt. Diese von E. Jahn beschriebene Verbindung wird indes nach einem anderen Verfahren als dem unsrigen erhalten.

25.16 mg Sbst.: 48.55 mg CO<sub>2</sub>, 22.82 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 52.45, H 10.06. Gef. C 52.66, H 10.15.

### *n*-Propyl-cyclohexyl-carbodiimid.

20 g (1 Mol.) fein zerriebener *N-n*-Propyl-*N'*-cyclohexyl-thioharnstoff werden in einer Flasche von 1 l Inhalt mit 350 ccm Äther über-

<sup>11)</sup> Vergl. A. W. Hofmann, B. 15, 756 [1882].

gossen und nach Zugabe der Suspension<sup>12)</sup> von 2.3 Mol. frisch gefälltem Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser geschüttelt. Nach etwa 40 Min. ist die Umsetzung beendet<sup>9)</sup>, das Quecksilbersulfid ist geflockt, und die Schichten können im Scheidetrichter getrennt werden. Hierauf wird die wäßr. Schicht ausgeäthert; die vereinigten äther. Lösungen des Carbodiimids werden filtriert und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck destillieren bis auf wenig Rückstand 15.2 g (92% d. Th.) farbloses Carbodiimid.

Bei nochmaliger Destillation siedet das *n*-Propyl-cyclohexyl-carbodiimid analysenrein bei 105—106°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 125—127°).

26.72 mg Sbst.: 70.62 mg CO<sub>2</sub>, 26.01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.24, H 10.91. Gef. C 72.12, H 10.89.

Das *n*-Propyl-cyclohexyl-carbodiimid wird nach 6 Wochen trübe und scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper ab, dessen Menge nach 8 Monaten etwa 0.2% des aufbewahrten Carbodiimids beträgt. Die Destillation dieser gelagerten, filtrierten Verbindung ergibt neutrales *n*-Propyl-cyclohexyl-carbodiimid von dem zuvor angegebenen Siedepunkt.

Frisch destilliertes *n*-Propyl-cyclohexyl-carbodiimid wird nach 5-tägigem Aufbewahren über Natriumdraht trübe und ist nach 1 Monat erstarrt.

*N-n*-Propyl-*N'*-cyclohexyl-thioharnstoff: Die Lösung von 20.7 g (1.05 Mol.) über Kalium destilliertem *n*-Propylamin in 60 ccm getrocknetem Äther wird in die eisgekühlte Lösung von 47.1 g (1 Mol.) Cyclohexyl-senföl in 140 ccm getrocknetem Äther getropft. Das Gemisch, aus dem der Thioharnstoff nur langsam krystallisiert, wird nach 12 Stdn. in einer Kältemischung gekühlt. Die abgesaugte Verbindung wird mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 63.8 g (95.5% d. Th.). Der Thioharnstoff ist nach dem Umkristallisieren aus 130 ccm heißem Benzol analysenrein. Schmp. 88.5—89.5°. Bemerkt sei noch, daß der zuvor geschröpfte, alsdann erstarrte Thioharnstoff bei etwa 103° schmilzt.

24.23 mg Sbst.: 53.44 mg CO<sub>2</sub>, 21.36 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 59.95, H 10.06. Gef. C 60.19, H 9.86.

Gemäß den Angaben für die Darstellung des *n*-Propyl-cyclohexyl-carbodiimids wird das isomere

#### Isopropyl-cyclohexyl-carbodiimid

bereitet.

Aus 20 g fein zerriebenem *N*-Isopropyl-*N'*-cyclohexyl-thioharnstoff erhält man nach etwa 4-stdg.<sup>9)</sup> Schütteln 15.7 g (94.6% d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das Isopropyl-cyclohexyl-carbodiimid analysenrein bei 97—98°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 120—125°).

3.291 mg Sbst.: 8.700 mg CO<sub>2</sub>, 3.155 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.24, H 10.91. Gef. C 72.14, H 10.73.

Das Isopropyl-cyclohexyl-carbodiimid bewahrt beim Lagern sein unverändertes Aussehen. Die Destillation der 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Monate aufbewahrten Verbindung ergab neben sehr wenig basischem Rückstand das analysenreine Carbodiimid. Zuweilen beobachtet man in Präparaten dieses Carbodiimids,

<sup>12)</sup> Die verwendete Suspension von Quecksilberoxyd wird gemäß den Angaben unter Fußn. 8 aus der Lösung von 30 g Natriumhydroxyd in 475 ccm Wasser von Raumtemperatur und der 30° warmen Lösung von 63 g Quecksilberchlorid in 1260 ccm Wasser bereitet.

welche geringe Mengen von Feuchtigkeit enthalten, nach mehreren Monaten lange Nadeln des *N*-Isopropyl-*N'*-cyclohexyl-harnstoffs, welcher nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol bei 148.5—149.5° schmilzt.

Frisch destilliertes Isopropyl-cyclohexyl-carbodiimid wird nach dem Einpressen von Natriumdraht alsbald gelblich, bleibt indes klar. Die Verbindung, 2 Monate über Natriumdraht aufbewahrt, gab nach der Destillation neben etwa 25% zähflüssigem Rückstand basisch reagierendes Carbodiimid, welches, nochmals destilliert, den zuvor angegebenen Siedepunkt aufwies.

*N*-Isopropyl-*N'*-cyclohexyl-thioharnstoff: Die Lösung von 12.4 g (1.05 Mol.) über Kalium destilliertem Isopropylamin in 25 ccm getrocknetem Benzol wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 28.2 g (1 Mol.) Cyclohexyl-senföl in 50 ccm getrocknetem Benzol getropft. Nach 12 Stdn. wird der Thioharnstoff abgesaugt, mit wenig Benzol sowie Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 39.6 g (99% d. Th.). Die Verbindung ist nach dem Umkristallisieren aus 150 ccm heißem Benzol analysenrein. Schmp. 139—140°.

24.12 mg Sbst.: 53.10 mg CO<sub>2</sub>, 21.28 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 59.95, H 10.06. Gef. C 60.08, H 9.87.

### Isopropyl-*n*-dodecyl-carbodiimid.

20 g (1 Mol.) fein zerriebener *N*-Isopropyl-*N'*-*n*-dodecyl-thioharnstoff und 180 ccm getrockneter Petroläther vom Sdp. 30—50° werden mit 38 g (2.5 Mol.) gefälltem gelbem Quecksilberoxyd D. A. B. 6<sup>13</sup>) (Scherling-Kahlbaum A.-G.) 3 Stdn.<sup>9)</sup> geschüttelt. Wenn bisweilen die Umsetzung des Thioharnstoffs nicht vollständig ist, wird sie nach erneutem Schütteln mit einigen Gramm Quecksilberoxyd alsbald beendet sein. Hierauf wird der Bodenkörper abgesaugt und mit getrocknetem Petroläther 3-mal gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden filtriert und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers unter verminderter Druck destillieren bis auf wenig gelblichen, flüssigen Rückstand 15.35 g (87% d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das Isopropyl-*n*-dodecyl-carbodiimid analysenrein bei 169—170.5°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 190°) bis auf sehr wenig Rückstand.

3.442 mg Sbst.: 9.652 mg CO<sub>2</sub>, 3.888 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.12, H 12.78. Gef. C 76.53, H 12.64.

Das Isopropyl-*n*-dodecyl-carbodiimid ist geruch- und geschmacklos und scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper in geringer Menge ab, welcher nach 8 Monaten weniger als 1% des aufbewahrten Carbodiimids beträgt. Die Destillation dieser gelagerten Verbindung ergibt neben wenig Rückstand neutrales Isopropyl-*n*-dodecyl-carbodiimid von dem zuvor angegebenen Siedepunkt.

Frisch destilliertes Isopropyl-*n*-dodecyl-carbodiimid erwärmt sich nach dem Einpressen von Natriumdraht und erstarrt in etwa 1/2 Stde. zu einer weißen, festen Masse.

*N*-Isopropyl-*N'*-*n*-dodecyl-thioharnstoff: Die Lösung von 58.5 g (1.05 Mol.) reinem *n*-Dodecylamin in 250 ccm getrocknetem Petroläther wird in die eisgekühlte Lösung von 30.4 g (1 Mol.) Isopropyl-senföl<sup>10)</sup> in 100 ccm getrocknetem Petroläther langsam getropft. Nach etwa 12 Stdn. wird der Thioharnstoff abgesaugt, mit kaltem

<sup>13)</sup> Das Quecksilberoxyd wurde zuvor bei Raumtemperatur über festem Kaliumhydroxyd im braunen Exsiccator getrocknet.

Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 85.7 g (99.5 % d. Th.). Die Verbindung ist nach dem Umkristallisieren aus 150 ccm heißem Benzol analysenrein. Schmp. 74.5—75.5°.

3.780 mg Sbst.: 9.323 mg CO<sub>2</sub>, 4.096 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 67.07, H 11.96. Gef. C 67.31, H 12.13.

[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid.

Nach  $\frac{1}{4}$ -stdg. Schütteln von 25 g gefälltem gelbem Quecksilberoxyd D. A. B. 6<sup>13</sup>) (Schering-Kahlbaum A.-G.) mit 20 g (1 Mol.) fein zerriebenem N-[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-N'-isopropyl-thioharnstoff in 250 ccm getrocknetem Benzol gibt man 15 g Quecksilberoxyd<sup>14)</sup> zum Reaktionsgemisch, welches erneut  $\frac{1}{4}$  Stde.<sup>9)</sup> geschüttelt wird. Alsdann wird der Bodenkörper abgesaugt und mit getrocknetem Äther 3-mal gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden filtriert und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter verminderter Druck destillieren bis auf sehr wenig Rückstand 14.9 g (89 % d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid analysenrein bei 91—92°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 110°). Die Verbindung ist in Wasser löslich, reagiert basisch, scheidet allmählich einen farblosen Bodenkörper ab, dessen Menge nach 10 Wochen etwa 10 % des aufbewahrten Carbodiimids beträgt. Die Destillation dieser gelagerten, filtrierten Verbindung ergibt neben wenig Rückstand das [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid von dem zuvor angegebenen Siedepunkt.

3.927 mg Sbst.: 9.224 mg CO<sub>2</sub>, 3.865 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 63.86, H 11.31. Gef. C 64.10, H 11.01.

Frisch destilliertes [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid erstarrt nach dem Einpressen von Natriumdraht in 13 Tagen.

[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid-jod-methylat: Die Lösung von 7.4 g (1.1 Mol.) Methyljodid in 100 ccm getrocknetem Essigester wird in die Lösung von 8 g (1 Mol.) [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid in 60 ccm getrocknetem Essigester getropft.

Alsbald beginnt das Jodmethylat zu krystallisieren; das Reaktionsgemisch ist nach 3—4 Stdn. neutral und wird hierauf in einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Die abgesaugte Verbindung wird mit getrocknetem Äther gewaschen, im Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt, hierauf fein zerrieben und nochmals getrocknet. Ausb. quantitativ.

Die Lösung der Verbindung in 30 ccm Chloroform von Raumtemperatur wird nach dem Verdünnen mit 30 ccm getrocknetem Essigester filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Eintropfen von 90 ccm getrocknetem Essigester das [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid-jodmethylat in prächtigen, silberglänzenden Blättchen; die Krystallisation wird durch Kühlen der Lösung in einer Kältemischung vervollständigt. Die abgesaugte Verbindung ist analysenrein, schmilzt bei 108—109° und ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Wasser leicht löslich; die wässr. Lösung des frisch umkrystallisierten Jodmethylats reagiert neutral.

4.065 mg Sbst.: 5.764 mg CO<sub>2</sub>, 2.540 mg H<sub>2</sub>O. — 4.115 mg Sbst.: 3.122 mg AgJ. C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>J. Ber. C 38.59, H 7.13, J 40.78. Gef. C 38.69, H 6.99, J 41.01.

<sup>14)</sup> Die verwendete Menge Quecksilberoxyd beträgt 1.9 Mol.

*N-[γ-Dimethylamino-propyl]-N'-isopropyl-thioharnstoff:* Die Lösung von 21.5 g (1.05 Mol.) über Kalium destilliertem  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -dimethylamino-propan in 30 ccm getrocknetem Äther wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 20.2 g (1 Mol.) Isopropyl-senföl<sup>10</sup>) in 30 ccm getrocknetem Äther getropft. Nach 12 Stdn. wird die Krystallisation des Thioharnstoffs in einer Kältemischung vervollständigt. Die abgesaugte Verbindung wird nach dem Waschen mit gekühltem Äther im Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausb. 38.5 g (95 % d. Th.). Der Thioharnstoff wird im Extraktor mit 140 ccm getrocknetem Äther behandelt; nach dem Umlösen wird die Krystallisation in einer Kältemischung beendet. Der abgesaugte Thioharnstoff ist analysenrein; seine wässr. Lösung reagiert basisch. Schmp. 79—80°.

4.088 mg Sbst.: 8.005 mg CO<sub>2</sub>, 3.673 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 53.16, H 10.41. Gef. C 53.44, H 10.05.

*N-[γ-Dimethylamino-propyl]-N'-isopropyl-thioharnstoff-pikrat:* Die Lösung von 2.4 g (1.05 Mol.) Pikrinsäure in 20 ccm warmem Alkohol wird zu der Lösung von 2.0 g (1 Mol.) des Thioharnstoffs in 10 ccm warmem Alkohol gegeben. Das Pikrat wird nach einigen Stdn. abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 4.15 g (97.5 % d. Th.). Die Verbindung wird in 200 ccm siedendem Wasser gelöst und krystallisiert bei langsamem Abkühlen der Lösung in langen gelben Prismen. Schmp. 158—159°.

4.203 mg Sbst.: 6.432 mg CO<sub>2</sub>, 2.071 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 41.66, H 5.59. Gef. C 41.76, H 5.51.

### [γ-Dimethylamino-propyl]-n-propyl-carbodiimid

wird gemäß den Angaben für die Darstellung des isomeren [γ-Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimids bereitet.

Aus 20 g öligem *N-[γ-Dimethylamino-propyl]-N'-propyl-thioharnstoff* erhält man 14.2 g (85 % d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das [γ-Dimethylamino-propyl]-n-propyl-carbodiimid analysenrein bei 99—101°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 120°). Das Carbodiimid ist in Wasser löslich, reagiert basisch, wird alsbald gelblich, bleibt indes klar.

Die Destillation der 8 Wochen gelagerten Verbindung ergibt neben Rückstand etwa 80 % unverändertes [γ-Dimethylamino-propyl]-n-propylcarbodiimid von dem zuvor angegebenen Siedepunkt.

Frisch destilliertes [γ-Dimethylamino-propyl]-n-propyl-carbodiimid erstarrt nach dem Einpressen von Natriumdraht in 3 Tagen.

4.344 mg Sbst.: 10.200 mg CO<sub>2</sub>, 4.312 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.86, H 11.31. Gef. C 64.08, H 11.11.

[γ - Dimethylamino - propyl] - n - propyl - carbodiimid - jod-methylat wird nach den Angaben für die Darstellung und das Umlösen des [γ-Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid-jodmethylats in quantitativer Ausbeute erhalten und umkristallisiert. Schmp. 98.5—99.5°. Die Verbindung krystallisiert in silberglänzenden Schuppen, ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Wasser leicht löslich; die wässr. Lösung des frisch umkristallisierten Jodmethylats reagiert neutral:

4.270 mg Sbst.: 6.088 mg CO<sub>2</sub>, 2.656 mg H<sub>2</sub>O. — 3.934 mg Sbst.: 2.976 mg AgJ.  
C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>J. Ber. C 38.59, H 7.13, J 40.78. Gef. C 38.91, H 6.96, J 40.89.

*N-[γ-Dimethylamino-propyl]-N'-n-propyl-thioharnstoff* wurde bisher nicht krystallisiert erhalten. Die Reinheit des anfallenden Öles genügt für die Darstellung des zuvor beschriebenen analysenreinen Carbodiimids.

Die Lösung von 33.6 g (1.05 Mol.) über Kalium destilliertem  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -dimethylamino-propan in 45 ccm getrocknetem Äther wird in die mit Eis gekühlte

Lösung von 31.7 g (1 Mol.) *n*-Propyl-senföl in 45 ccm getrocknetem Äther getropft. Nach 12 Stdn. wird der Thioharnstoff aus der äther. Lösung durch Zugabe von Petroläther als Öl erhalten; nach dem Abgießen der Lösung wird das Öl in wenig Äther gelöst, erneut mit Petroläther gefällt und hierauf im Exsiccator über Kaliumhydroxyd sowie Schwefelsäure aufbewahrt.

Das *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-*N'*-*n*-propyl-thioharnstoff-pikrat wird nach den Angaben für die Darstellung und das Umlösen des *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-*N'*-isopropyl-thioharnstoff-pikratis bereitet und umkristallisiert. Schmp. 155.5—156.5°.

Aus 2.0 g (1 Mol.) öligem Thioharnstoff und 2.4 g (1.05 Mol.) Pikrinsäure erhält man 4.15 g (97.5% d. Th.) Pikrat, das in dunkelgelben Prismen kristallisiert.

5.062 mg Sbst.: 7.781 mg CO<sub>2</sub>, 2.453 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>S. Ber. C 41.66, H 5.59. Gef. C 41.95, H 5.42.

[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-[methoxy-methyl]-carbodiimid wird gemäß den Angaben für die Darstellung des [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimids in getrocknetem Äther bereitet.

Aus 20 g fein zerriebenem *N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-*N'*-[methoxy-methyl]-thioharnstoff erhält man 14.4 g (86% d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-[methoxy-methyl]-carbodiimid analysenrein bei 105—106°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. 125°). Das Carbodiimid ist in Wasser leicht löslich, reagiert basisch, färbt sich alsbald gelblich und verwandelt sich in 3 Wochen zu einer zähen durchscheinenden Masse.

Frisch destilliertes [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-[methoxy-methyl]-carbodiimid erstarrt nach dem Einpressen von Natriumdraht nach 1 Stde. unter Erwärmung.

4.286 mg Sbst.: 8.855 mg CO<sub>2</sub>, 3.738 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 56.11, H 10.01. Gef. C 56.34, H 9.75.

[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-[methoxy-methyl]-carbodiimid-jodmethylat wird gemäß der Vorschrift für die Darstellung des [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-isopropyl-carbodiimid-jodmethylats in quantitativer Ausbeute erhalten.

Die Lösung von 14.6 g der Verbindung in 50 ccm Chloroform von Raumtemperatur wird filtriert; aus dem Filtrat krystallisiert beim Eintropfen von 100 ccm getrocknetem Essigester das [ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-[methoxy-methyl]-carbodiimid-jodmethylat in silberglänzenden Blättchen. Die Krystallisation wird durch Kühlen der Lösung in einer Kältemischung vervollständigt. Die abgesaugte Verbindung ist analysenrein, schmilzt bei 89—90°, ist in Alkohol, Aceton, Chloroform, Wasser löslich; die wäßr. Lösung des frisch umkristallisierten Jodmethylats reagiert neutral.

4.450 mg Sbst.: 3.337 mg AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>J. Ber. J 40.52. Gef. J 40.54.

*N*-[ $\gamma$ -Dimethylamino-propyl]-*N'*-[methoxy-methyl]-thioharnstoff: Die Lösung von 43 g (1.05 Mol.) über Kalium destilliertem  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -dimethylamino-propan in 60 ccm getrocknetem Äther wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 41.25 g (1 Mol.) frisch destilliertem Methoxymethyl-senföl<sup>14)</sup> in 60 ccm getrocknetem Äther getropft. Als bald krystallisiert der Thioharnstoff in großen Krystallen; die Verbindung wird ohne vorherige Kühlung nach 12 Stdn. abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und im Exsiccator über festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausb. 72.2 g (88% d. Th.).

<sup>14)</sup> E. Schmidt u. W. Striewsky, B. 73, 286 [1940].

Zu der warmen Lösung des Thioharnstoffs in 70 ccm getrocknetem Benzol werden 140 ccm getrockneter Petroläther vom Sdp. 30—50° gegeben; hierauf läßt man die Lösung bei Raumtemperatur erkalten. Nach 12 Stdn. werden die Krystalle abgesaugt. Der Thioharnstoff schmilzt von 56.5—58.5°; seine wäßr. Lösung reagiert basisch.

3.480 mg Sbst.: 6.007 mg CO<sub>2</sub>, 2.825 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 46.80, H 9.33. Gef. C 47.11, H 9.08.

[β-Oxy-äthyl]-allyl-carbodiimid oder 2-Allylimino-oxazolidin<sup>6)</sup>.

20 g fein zerriebener *N*-[β-Oxy-äthyl]-*N'*-allyl-thioharnstoff werden mit der Suspension<sup>16)</sup> von (1.5 Mol.) frisch gefälltem Quecksilberoxyd in 250 ccm Wasser 1—2 Stdn.<sup>9)</sup> geschüttelt. Hierauf wird der Bodenkörper abgesaugt und mit einer Lösung von 50 g Kaliumcarbonat in 100 ccm Wasser mehrmals gewaschen, bis das jeweilige Filtrat nicht mehr getrübt ist. Die vereinigten Filtrate, in denen man unter Kühlung mit Eiswasser 125 g Kaliumcarbonat zwecks Abscheidung des Carbodiimids (Oxazolidins) löst, werden 3- bis 4-mal ausgeäthert; mit dem verwendeten Äther wird der abgesaugte Bodenkörper zuvor ausgewaschen. Die vereinigten äther. Lösungen werden filtriert und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck destillieren bis auf sehr wenig Rückstand 13.2 g (84 % d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das [β-Oxy-äthyl]-allyl-carbodiimid (2-Allylimino-oxazolidin) analysenrein bei 104—105°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 135°).

**2-Allylimino-oxazolidin-pikrat:** Die Lösung von 19.4 g (1 Mol.) Pikrinsäure in 70 ccm warmem Benzol wird zu der Lösung von 10.7 g (1 Mol.) 2-Allylimino-oxazolidin in 30 ccm Benzol langsam gegeben. Das Pikrat krystallisiert in Nadeln, wird nach 12 Stdn. abgesaugt, mit wenig Benzol sowie Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 29.5 g (98 % d. Th.). Schmp. 146—147°. Der gleiche Schmp. des Pikrats wird auch nach dem Umkristallisieren aus siedendem Wasser beobachtet; zum Umlösen von 1 g Pikrat sind 70 ccm Wasser erforderlich.

3.779 mg Sbst.: 5.600 mg CO<sub>2</sub>, 1.210 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 40.75, H 3.69. Gef. C 40.44, H 3.58.

Das Oxazolidin kann aus seinem Pikrat mittels Kaliumcarbonats wieder erhalten werden. Nach 1/2-stdg. Schütteln von 29.5 g 2-Allylimino-oxazolidin-pikrat bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 50 g Kaliumcarbonat in 100 ccm Wasser wird der Niederschlag abgesaugt, hierauf mit 20 ccm einer 33-proz. wäßr. Lösung von Kaliumcarbonat, alsdann mit Äther gewaschen. Mit diesem Lösungsmittel werden die wäßr. Lösungen des Oxazolidins 3-mal ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Lösungen des Oxazolidins werden filtriert und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers unter vermindertem Druck destillieren bis auf wenig Rückstand 9.16 g (87 % d. Th.) farbloses 2-Allylimino-oxazolidin bei dem zuvor angegebenen Siedepunkt.

**N-[β-Oxy-äthyl]-*N'*-allyl-thioharnstoff<sup>5)</sup>:** Die Lösung von 13 g (1.06 Mol.) destilliertes Äthanolamin in 15 ccm Chloroform wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 19.83 g (1 Mol.) destilliertem Allyl-senföl in 30 ccm Chloroform getropft. Die Krystallisation des Thioharnstoffs wird nach 12 Stdn. in einer Kältemischung beendet. Die abgesaugte Verbindung wird mit gekühltem Chloroform sowie Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 29 g (90.5 % d. Th.). Der Thioharnstoff wird aus 35 ccm heißem Wasser umkristallisiert und ist nach dem Waschen mit wenigen ccm gekühltem Wasser analysenrein. Schmp. 77.5—78.5°.

<sup>16)</sup> Die verwendete Suspension von Quecksilberoxyd wird gemäß den Angaben unter Fußn. 8 aus der Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 385 ccm Wasser von Raumtemperatur und der 30° warmen Lösung von 51 g Quecksilberchlorid in 1 l Wasser bereitet.

[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-allyl-carbodiimid oder 2-Allylimino-tetrahydro-1,3-oxazin.

Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln von 35 g gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd D. A. B. 6<sup>14</sup>) (Schering-Kahlbaum A.-G.) mit 20 g fein zerriebenem N-[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-N'-allyl-thioharnstoff in 290 ccm getrocknetem Äther oder Benzol gibt man 15 g Quecksilberoxyd zum Reaktionsgemisch, das  $\frac{1}{4}$  Stde. erneut geschüttelt wird. Hierauf lässt man noch 12 g Quecksilberoxyd<sup>17)</sup>  $\frac{1}{4}$  Stde. einwirken. Alsdann wird der Bodenkörper abgesaugt und mit getrocknetem Äther 3-mal gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden filtriert und mit einer hinreichenden Menge von frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck destillieren bis auf einen beträchtlichen Rückstand 11.6 g (72% d. Th.) farbloses Carbodiimid. Bei nochmaliger Destillation siedet das [ $\gamma$ -Oxy-propyl]-allyl-carbodiimid (2-Allylimino-tetrahydro-1,3-oxazin) analysenrein bei 101.5—103°/10 mm (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 130°) bis auf wenig Rückstand; das Oxazin besitzt nach 2 Monaten noch die gleichen Eigenschaften.

Die zähflüssige Verbindung ist in Wasser löslich, reagiert stark basisch und bewahrt ihr fast unverändertes Aussehen.

4.159 mg Sbst.: 9.180 mg CO<sub>2</sub>, 3.213 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 59.97, H 8.63. Gef. C 60.23, H 8.64.

2-Allylimino-tetrahydro-1,3-oxazin-pikrat: Die Lösung von 16.1 g Pikrinsäure (1 Mol.) in 70 ccm warmem Benzol wird zu der Lösung von 9.85 g (1 Mol.) 2-Allylimino-tetrahydro-1,3-oxazin in 30 ccm Benzol langsam gegeben. Alsbald krystallisiert das Pikrat analysenrein in Nadeln; nach 12 Stdn. wird die Verbindung abgesaugt, mit wenig Benzol sowie Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 25.4 g (98% d. Th.). Schmp. 132—133°. Der gleiche Schmp. des Pikrats wird auch nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser beobachtet; zum Umlösen von 1 g Pikrat dienen etwa 100 ccm Wasser.

3.609 mg Sbst. 5.605 mg CO<sub>2</sub>, 1.327 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 42.28, H 4.09. Gef. C 42.38, H 4.11.

Das Oxazin kann aus seinem Pikrat durch 24-stdg. Schütteln mit Kaliumcarbonat in Äther wieder erhalten werden.

N-[ $\gamma$ -Oxy-propyl]-N'-allyl-thioharnstoff: Die Lösung von 15 g (1 Mol.) destilliertem  $\gamma$ -Oxy-propylamin in 20 ccm Chloroform wird in die mit Eis gekühlte Lösung von 20 g (1.01 Mol.) destilliertem Allyl-senföl in 20 ccm Chloroform getropft. Hierauf wird das Gemisch mit 60 ccm getrocknetem Äther verdünnt und gut gekühlt. Alsbald krystallisiert der Thioharnstoff, welcher nach 1-stdg. Aufbewahren in einer Kältemischung abgesaugt, mit gekühltem Äther gewaschen und getrocknet wird. Ausb. 31.8 g (91% d. Th.). Der Thioharnstoff wird aus 35 ccm heißem Chloroform umgelöst. Schmp. 58—59°. Der gleiche Schmp. des Thioharnstoffs wird auch nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser beobachtet; zum Umlösen von 5 g Thioharnstoff dienen 7 ccm Wasser.

4.005 mg Sbst.: 7.110 mg CO<sub>2</sub>, 2.792 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 48.24, H 8.10. Gef. C 48.45, H 7.80.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft gewährte Hrn. Dr. W. Striewsky ein Stipendium sowie die notwendigen Mittel, welche unsere Untersuchungen ermöglichten.

Für die Versuche wurden uns zahlreiche Verbindungen von der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft überlassen, und wir danken Hrn. Direktor Dr. O. Bayer, Werk Leverkusen, für die bereitwillige und liebenswürdige Unterstützung.

<sup>17)</sup> Die verwendete Menge Quecksilberoxyd beträgt 2.5 Mol.