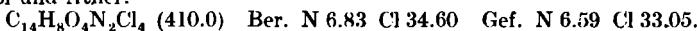


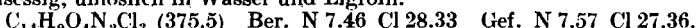
$\alpha.\beta.\beta.\beta$ -Tetrachlor- $\alpha.\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (X): 25 g $\alpha.\beta.\beta.\beta$ -Tetrachlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthan¹⁹⁾ (Schmp. 87—88°) werden in 75 ccm rauchender Salpetersäure bei —10 bis —5° nitriert. Man röhrt 1 Stde. bei Zimmertemperatur und gießt auf 250 ccm Eiswasser. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, säurefrei gewaschen und mit wenig Äther aufgenommen. Nach kurzer Zeit erfolgt Auskristallisation. Ausb. 66% d.Th.; Schmp. aus Eisessig 139—140°. Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester und Acetonitril, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther.



$\alpha.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthan: 44 g β -Chlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthylen¹⁵⁾ wurden in 250 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Röhren und gelegentlichem Kühlen Chlor eingeleitet, bis die Lösung gelb geworden war. Es wurde 12 Stdn. verschlossen stehengelassen; überschüss. Chlor war dann noch vorhanden. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, das rasch krystallisierte. Aus Ligroin farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 77°. Ausb. 93% d.Th.; leicht löslich in Äthanol und Petroläther, weniger in Methanol.



$\alpha.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -bis-[4-nitro-phenyl]-äthan (XI): 100 g $\alpha.\beta.\beta$ -Trichlor- $\alpha.\alpha$ -diphenyl-äthan werden wie beschrieben in 250 ccm rauchender Salpetersäure nitriert; die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Aus viel Alkohol gelbliche Krystalle vom Schmp. 128—129°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.



73. Hellmut Bredereck und Ernst Reif: Über tritylsubstituierte Carbodiimide.

[Aus dem Institut für Organische Chemie u. Biochemie der Universität Jena.]

(Eingegangen aus Heidenheim/Brenz am 5. Mai 1947.)

Arbeiten mit tritylsubstituierten Harnstoffen, die mit anderer Zielrichtung unternommen wurden, gaben Veranlassung zur Herstellung tritylsubstituierter Carbodiimide. Ditritylcarbodiimid und Monotritylcarbodiimid (Tritylcyanamid) wurden nach mehreren Verfahren gewonnen, insbesondere aus Cyanamid und Tritychlorid, wodurch erstmals ein Carbodiimid aus Cyanamid zugänglich wurde. Während es gelang, einige Alkyl- und Aryltritylcarbodiimide herzustellen, konnte ein Acyltritylcarbodiimid nicht gewonnen werden. Ditritylcarbodiimid gibt in träger Reaktion in Benzol mit Eisessig lediglich den Übergang in Ditritylharnstoff, während die sonstigen Anlagerungsreaktionen von Carbodiimiden nicht eintreten; es zeigt in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit Hexaphenylbutin. Ein Ersatz einer Trityl-Gruppe durch einen anderen Rest (Allyl, Benzyl, Phenyl) führt zu einer Erhöhung der Anlagerungsgeschwindigkeit. Durch Darstellung von Phenyltritylcyanamid bzw. Phenyltritylcarbodiimid und Benzyltritylcyanamid bzw. Benzyltritylcarbodiimid konnten 2 Isomerenpaare der Carbodiimid- bzw. Cyanamidreihe gewonnen werden.

Wie in einer späteren Arbeit¹⁾ dargelegt werden wird, erhält man beim „Umkristallisieren“ des *N,N'*-Ditrityl-harnstoffs aus Essigsäureanhydrid neben einer bei 208° schmelzenden Krystall-Modifikation des Ditritylharnstoffs aus der Mutterlauge 2 weitere Verbindungen, von denen die eine bei 214°, die andere bei 210° schmilzt. Der Wunsch nach Aufklärung der Zusammensetzung dieser beiden Verbindungen gab den Anlaß zu dieser Arbeit. Die Elementar-

¹⁹⁾ H. Biltz, A. 296, 265 [1897].

¹⁾ Erscheint in der gleichen Zeitschrift.

Analyse deutet darauf hin, daß in der Verbindung vom Schmp. 210° das Ditritylcarbodiimid $(C_6H_5)_3C \cdot N : C : N \cdot C(C_6H_5)_3$ vorliegt, welches durch Wasserabspaltung aus dem Ditritylharnstoff entstanden sein müßte.

Die Carbodiimide sind in den letzten Jahren durch F. Zetsche²⁾ sowie E. Schmidt³⁾ eingehend bearbeitet worden. Man erhält die Verbindungen durch Schwefelwasserstoff-Abspaltung mittels Quecksilberoxyds bzw. Bleioxyds aus *N,N'*-disubstituierten Thioharnstoffen.

Bereits von C. Schall⁴⁾ und später von M. Busch⁵⁾ wurde beobachtet, daß sich Carbonsäuren an Diphenylcarbodiimid unter Bildung der entsprechenden monoacylierten Diphenylharnstoffe (Ureide) anlagern.

Mono- und Ditritylcarbodiimid.

Um die vermutete Identität der Verbindung vom Schmp. 210° mit Ditritylcarbodiimid zu beweisen, versuchten wir, diese Verbindung auf einem übersichtlichen Wege zu synthetisieren.

Entsprechend dem oben angeführten Verfahren zur Darstellung von Carbodiimiden sollte zunächst der *N,N'*-Ditrityl-thioharnstoff dargestellt und daraus mittels Quecksilberoxyds bzw. Bleioxyds Schwefelwasserstoff abgespalten werden. Die Einwirkung von Tritylchlorid auf Thioharnstoff hatte bisher nur Monotritylthioharnstoff ergeben⁶⁾. Auch zahlreiche von uns durchgeführte Versuche ergaben stets nur die Monotrityl-Verbindung. Ebensowenig führte eine weitere Tritylierung der Monoerbindung zum Ziel. Ancheinend ist der Ditritylthioharnstoff ein recht labiler Stoff. Dies zeigte auch folgender Versuch: Trägt man ein Gemisch von Tritylchlorid und Thioharnstoff in heißes Pyridin ein, kocht unter Rückfluß und krystallisiert das beim Einröhren in Wasser ausgesetzte Produkt mehrfach um, so erhält man eine kleine Menge (etwa 7%) der Verbindung vom Schmp. 210°, die, wie unten (s. Seite 428) gezeigt wird, in der Tat mit Ditritylcarbodiimid identisch ist. Seine Bildung ist nur über den Ditritylthioharnstoff zu erklären, der infolge seiner Unbeständigkeit leicht Schwefelwasserstoff abspaltet.

Wegen der Unmöglichkeit, Ditritylthioharnstoff herzustellen und aus diesem das Ditritylcarbodiimid zu gewinnen, untersuchten wir die Einwirkung von Tritylchlorid auf Cyanamid.

Cyanamid besitzt nach refraktometrischen Untersuchungen⁷⁾ die Struktur $H_2N \cdot CN$. In organischen Lösungsmitteln besteht ein Gleichgewicht zwischen der Cyanamid- und der Carbodiimid-Form $H_2N \cdot CN \rightleftharpoons HN : C : NH$, das sich mit zunehmender Verdünnung zugunsten der Carbodiimid-Form verschiebt⁸⁾.

Die Umsetzung von Cyanamid mit 1 Mol. Tritylchlorid in Pyridin liefert eine Verbindung, die Monotritylcarbodiimid darstellen dürfte. Wir benutzen im folgenden diese Bezeichnung, obwohl die Verbindung auch tautomer als Tritylcyanamid reagieren kann (S. 428). An Stelle des unbeständigen Cyanamids verwendet man besser das Natriumcyanamid, das sich in Benzol mit Tritylchlorid in der gleichen Weise umsetzt. Entsprechend dem oben ange-

²⁾ F. Zetsche u. Mitarb., B. **71**, 1088, 1512, 1516, 2095 [1938]; B. **72**, 363, 1477, 1599, 1735, 2095 [1939]; B. **73**, 50, 465, 467, 1114 [1940]; B. **74**, 183, 1022 [1941].

³⁾ E. Schmidt u. Mitarb., B. **71**, 1933 [1938]; B. **72**, 945 [1939]; B. **73**, 286 [1940]; B. **74**, 1285 [1941].

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. **64**, 261 [1901].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. **79**, 539 [1909].

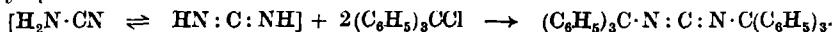
⁶⁾ B. Helferich, L. Moog u. A. Jünger, B. **58**, 882 [1925]; E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **47**, 353 [1926].

⁷⁾ A. Colson, Journ. chem. Soc. London **111**, 554 [1917]; K. v. Auwers u. W. Ernst, Ztschr. physik. Chem. **122**, 217; **124**, 464 [1926].

⁸⁾ A. Franssen, Bull. Soc. chim. France [4], **43**, 177 [1928].

benen Darstellungsverfahren für Carbodiimide konnte die Verbindung auch aus Monotriptylthioharnstoff durch Schwefelwasserstoff-Abspaltung mittels Bleioxys gewonnen werden.

Die Einwirkung von 2 Mol. Tritylchlorid auf Cyanamid in Pyridin führte zu einer Ditritylverbindung, die sich als identisch mit der Verbindung vom Schmp. 210° erwies. Da diese Verbindung, wie einleitend angegeben, durch Wasserabspaltung aus *N,N'*-Ditrityl-harnstoff mittels Essigsäureanhydrids erhalten worden war, handelt es sich um Ditritylcarbodiimid und nicht um Ditritylcyanamid.

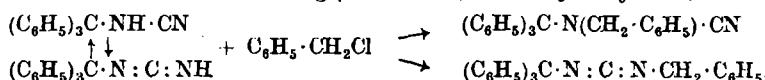


Eine Umsetzung zwischen Dinatriumcyanamid und Tritylchlorid zum Ditritylcarbodiimid ließ sich nicht durchführen, da Dinatriumcyanamid in Benzol und Pyridin völlig unlöslich ist. Dagegen gelang eine Tritylierung des Monotriptylcarbodiimids zum Ditritylcarbodiimid sehr glatt sowohl in Pyridin als auch in Benzol. Monotriptylcarbodiimid lieferte, wenn auch langsam, unter Wasserstoffentwicklung eine Natriumverbindung, die sich ebenfalls glatt mit Tritylchlorid zum Ditritylcarbodiimid umsetzte. Schließlich ließ sich auch durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Monotriptylcarbodiimid unter Druck Ditritylcarbodiimid in guter Ausbeute darstellen.

Die Reaktionen des Monotriptylcarbodiimids lassen sich nur durch Annahme eines Gleichgewichts zweier tautomerer Formen erklären, das weitgehend nach der Seite der Carbodiimid-Form verschoben ist.



Diese Annahme wird durch weitere Versuche bestätigt: Nach W. Traube⁹⁾ gibt eine alkohol. Lösung von Phenylcyanamid mit der berechneten Menge Natriummethylat-Lösung und Alkyhalogenid alkylsubstituierte Phenylcyanamide. Führt man den analogen Versuch mit Monotriptylcarbodiimid, Natriummethylat-Lösung und Benzylchlorid aus, so erhält man Benzyltritylcyanamid und Benzyltritylcarbodiimid. Dieses wurde nach Anlagerung von Wasser durch Zusatz von Eisessig (s. Seite 430) als Benzyl-trityl-harnstoff isoliert.



In gleicher Weise erhält man aus Monotriptylcarbodiimid, Natriummethylat-Lösung und Allylbromid wiederum nur Allyltritylcarbodiimid. Zur gleichen Verbindung kommt man auch durch Umsetzung der Kaliumverbindung des Monotriptylcarbodiimids mit Allylbromid in Xylo, weiterhin durch Schwefelwasserstoff-Abspaltung aus *N*-Allyl-*N'*-tritylthioharnstoff, den wir aus Allylsenföl und Tritylamin sowie aus Allylthioharnstoff und Tritylchlorid herstellen.

Reagiert so Monotriptylcarbodiimid überwiegend in der Carbodiimid-Form, so bleibt die Frage offen, in welcher Form es im festen Zustande vorliegt, ob als Cyanamid oder als Carbodiimid. Eine Entscheidung dürfte sich nur schwer fällen lassen.

Durch die Darstellung des Ditritylcarbodiimids sowie des Monotriptylcarbodiimids, falls es als solches vorliegt, wurden erstmals Carbodiimide aus Cyanamid erhalten, im Falle der Monoverbindung auch zum erstenmal ein einseitig substituiertes Carbodiimid.

Versuche zur Herstellung acylierter Carbodiimide.

Sämtliche Versuche, acylsubstituierte Tritylcarbodiimide (bzw. Cyanamide) herzustellen, schlugen fehl. In der Literatur sind bisher auch keine acylierten

⁹⁾ W. Traube u. E. v. Wedelstädt, B. 33, 1383 [1900].

Carbodiimide beschrieben. Unsere zahlreichen negativen Versuche seien im folgenden nur kurz angedeutet.

Monotritylcarbodiimid gibt mit Essigsäureanhydrid in Pyridin nicht das erwartete Acetyltritylcarbodiimid, sondern *N*-Acetyl-*N'*-trityl-harnstoff. Wahrscheinlich entsteht zunächst *N*-Acetyl-*N'*-trityl-carbodiimid, das aber, vermutlich beim Einröhren in Wasser, sofort Wasser unter Bildung des Harnstoff-Derivats anlagert. Auch die Versuche, Benzoyl-trityl-carbodiimid herzustellen, schlugen fehl.

Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumsalz des Monotritylcarbodiimids entstand nicht die Acetyl-Verbindung, sondern Ditritylcarbodiimid. Das Acetyl-Derivat aus Acetyltritylamin und Bromcyan nach dem Verfahren von O. Wallach¹⁰⁾ herzustellen, mißlang gleichfalls, ebenso eine Schwefelwasserstoff-Abspaltung aus *N*-Acetyl-*N'*-trityl-thioharnstoff und anderen acylsubstituierten Thioharnstoffen.

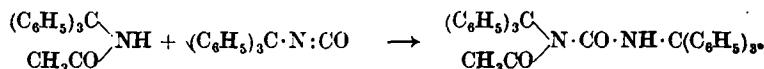
A. E. Dixon¹¹⁾ war es auch nicht gelungen, aus Acetyl-benzyl-thioharnstoff Schwefelwasserstoff abzuspalten. Schließlich gelang es auch nicht, im Ditritylcarbodiimid mittels Acetylchlorids einen Tritylrest gegen Acetyl auszutauschen.

Aufklärung der Verbindung vom Schmp. 214°.

Auf Grund der Elementaranalyse glaubten wir, daß es sich bei der Verbindung vom Schmp. 214° um Acetyl ditritylharnstoff handeln würde. Sämtliche Versuche jedoch, diese Verbindung zu synthetisieren, scheiterten, wie im folgenden dargelegt wird.

Stehenlassen der benzolischen Lösung von Ditritylcarbodiimid mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur ergab nicht Acetyl ditritylharnstoff, sondern Ditritylharnstoff (s. Seite 430).

Wir versuchten weiterhin Acetyl ditritylharnstoff aus Acetyltritylamin und Tritylisocyanat aufzubauen:



Der Versuch scheiterte jedoch, da beide Stoffe in keiner Weise miteinander reagierten. Auch mit Acetanilid und Acetylallylamin trat keine Reaktion ein. Überraschend ist dies nicht, da wir auch das sehr reaktionsfähige Phenylisocyanat nicht mit acylierten Aminen umsetzen konnten.

Während L. W. Jones und C. D. Hurd¹²⁾ Tritylisocyanat nur auf langwierigem Wege und mit geringer Ausbeute darstellen konnten, setzten wir Tritylchlorid in Aceton in der Wärme mit Kaliumcyanat um und erhielten so direkt in sehr guter Ausbeute Tritylisocyanat. Die so jetzt leicht zugängliche Verbindung gibt mit alkoholischem Ammoniak Tritylharnstoff, mit Diäthylamin *N,N*-Diäthyl-*N'*-trityl-harnstoff, mit Piperidin *N*-Pentamethylen-*N'*-trityl-harnstoff, mit Allylamin Allyltritylharnstoff, mit Benzylamin Benzyltritylharnstoff. Entsprechend der Herstellung des Tritylisocyanats gewannen wir aus Tritylchlorid und Ammoniumrhodanid Tritylrhodanid.

Gelang es somit auch nicht, Acetyl ditritylharnstoff zu erhalten, so brachten diese Versuche doch die Aufklärung der Verbindung vom Schmp. 214°. Das aus dem Versuch der Umsetzung von Acetyltritylamin mit Tritylisocyanat zurückgewonnene Acetyltritylamin zeigte einen höheren Schmelzpunkt als in der Literatur (207—208°) angegeben. Er stieg nach mehrmaligem Umkristallisieren bis zu einem konstanten Schmp. von 214°.

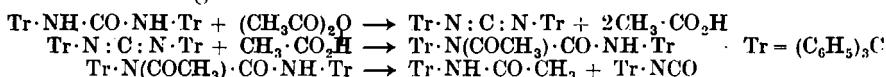
Dieses reine Acetyltritylamin erwies sich durch den Misch-Schmelzpunkt als identisch mit der aus Ditritylharnstoff unter dem Einfluß von Essigsäure-

¹⁰⁾ B. 32, 1874 [1899].

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 63, 318 [1893].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 43, 2422 [1921].

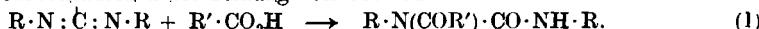
anhydrid gebildeten Verbindung vom Schmp. 214°. Für seine Entstehung kann man die folgenden Reaktionen annehmen:



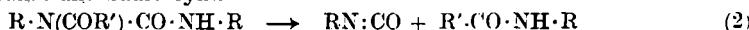
Daß es sich bei diesen Reaktionen um Carbodiimid-Reaktionen handelt, wird offenbar, wenn nunmehr im Zusammenhang mit den Anlagerungs-Reaktionen der neuen Carbodiimide zunächst die allgemeinen Reaktionen der Carbodiimide besprochen werden.

Anlagerungsreaktionen der neuen Carbodiimide.

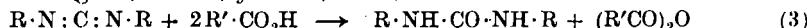
Eine allgemeine Reaktion der Carbodiimide ist die in der Einleitung erwähnte Anlagerung von Carbonsäuren unter Bildung von Ureiden.



Dabei können, insbesondere bei höherer Temperatur, noch der Zerfall des gebildeten Ureids in Isocyanat und Säurearylid



sowie die Bildung von Säureanhydrid und Harnstoff



eintreten. Diese Reaktionen sind abhängig von der Natur des Carbodiimids, der Säure und des Lösungsmittels, ohne daß sich bisher allgemein gültige Regelmäßigkeiten ergeben hätten.

Abgesehen von der Anlagerung von Carbonsäuren ist seit langem die Addition von Chlorwasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Alkoholen, Phenolen, Anilin, Phenylhydrazin, Diazomethan, Malonester, Acetessigester und Acetylaceton bekannt.

Läßt man eine Lösung von Ditritylcarbodiimid in Benzol mit Eisessig bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich nach wenigen Stunden *N,N'*-Ditrityl-harnstoff ab. Es hat also eine Reaktion nach (3) ($\text{R} = \text{Trityl}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) stattgefunden. Diese Reaktion ist ein weiterer Beweis, daß in der Ditritylverbindung ein Carbodiimid und kein Cyanamid vorliegt. Auch bei höherer Temperatur, z.B. bei mehrstündigem Erhitzen auf 165° im Bombenrohr, tritt keine Ureidbildung ein, vielmehr wird das Carbodiimid in Tritanol und wahrscheinlich Diacetylcyanamid, das aber nicht isoliert wurde, gespalten. Mit Anhydrid bei höherer Temperatur — Bedingungen wie sie beim „Umkristallisieren“ des Ditritylharnstoffs mit Essigsäureanhydrid vorliegen — entsteht intermediär wohl das Ureid, das aber sogleich nach (2) in Acetyltritylamin und Tritylisocyanat ($\text{R} = \text{Trityl}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) zerfällt.

So wie Ditritylcarbodiimid verhalten sich gegenüber Eisessig bei Zimmertemperatur auch Allyl-, Phenyl- und Benzyl-trityl-carbodiimid. Stets entstehen neben Essigsäureanhydrid die entsprechenden Harnstoff-Derivate. Zum Konstitutionsbeweis wurden diese bisher z.Tl. nicht bekannten Verbindungen noch auf anderen Wegen dargestellt.

Allyltritylharnstoff wurde gewonnen: 1.) aus Allylamin und Tritylisocyanat, 2.) aus Allylharnstoff und Tritylchlorid. Phenyltritylharnstoff, das bereits früher¹²⁾ aus Phenylharnstoff und Tritylchlorid dargestellt worden war, stellten wir jetzt auch aus Phenylisocyanat und Tritylamin her. Entsprechend gewannen wir Benzyltritylharnstoff aus Benzylamin und Tritylisocyanat sowie aus Benzylharnstoff und Tritylchlorid.

¹²⁾ E. v. Meyer, Journ. prakt. Chem. 82, 522 [1910].

Ditriylcarbodiimid sowie die substituierten Tritylcarbodiimide verhalten sich — qualitativ gesehen — gegenüber Essigsäure gleich. Im Gegensatz zu allen anderen bekannten Carbodiimiden zeigt Ditriylcarbodiimid keinerlei weitere Anlagerungsreaktionen. Mit Schwefelwasserstoff bildet sich kein Ditriylthioharnstoff, mit Anilin kein Ditriylphenylguanidin, mit Alkohol, Phenylhydrazin und Acetessigester tritt keinerlei Umsetzung ein. Ebenso erfolgt in Gegenwart von Palladium keinerlei Wasserstoff-Anlagerung. Durch den Eintritt der beiden Tritylreste hat also eine Elektronenverschiebung in der Weise stattgefunden, daß in der Gruppierung $-N:C:N-$ keine echten Doppelbindungen mehr vorliegen und somit die Anlagerung erschwert ist. Darauf deutet auch die geringe Bildungsneigung von Ditriylharnstoff aus Ditriylcarbodiimid und Essigsäure, die noch für die Bildung von Monotriylharnstoff aus Monotriylcarbodiimid und Essigsäure zutrifft. Die Anlagerungsgeschwindigkeit gegenüber Essigsäure wird stark erhöht, sobald ein Triyl durch Allyl, Benzyl oder Phenyl ersetzt ist. Es ist anzunehmen, daß bei diesen Verbindungen auch andere Anlagerungs-Reaktionen eintreten. Infolge der Zeitereignisse mußten diese Versuche unterbleiben.

Ditriylcarbodiimid ähnelt in seinem Verhalten dem von H. Wieland¹⁴⁾ untersuchten Hexaphenylbutin ($C_6H_5)_3C\cdot C:C\cdot C(C_6H_5)_3$. Auch diese Verbindung läßt sich nicht hydrieren, ebenso erfolgt keine Addition von Brom oder Ozon. Die Ursache liegt auch hier in einer Verschiebung der Elektronen infolge Anwesenheit der Triylreste unter Aufhebung der Mehrfachbindung.

Übersicht über die isomeren Carbodiimide und Cyanamide.

Die bisher bekannten Carbodiimide zeigen durchweg einen tieferen Schmelzpunkt bzw. Siedepunkt als die isomeren Cyanamide:

Diäthylcyanamid	Sdp. ₁₀	68°
Diäthylcarbodiimid	Sdp. ₁₀	24,5°
Di-n-propyl-cyanamid	Sdp. ₁₀	88–90°
Di-n-propyl-carbodiimid	Sdp. ₁₀	53–54°
Diphenylcyanamid	Schmp.	73–74°
Diphenylcarbodiimid	Sdp. ₇₆₀	330–331°, Sdp. ₁₀ 165°.

Auch die beiden jetzt hergestellten Isomerenpaare fügen sich in diese Ordnung ein:

Phenyl-trityl-cyanamid ¹⁵⁾	Schmp.	124°
Phenyl-trityl-carbodiimid	Schmp.	73–74°
Benzyl-trityl-cyanamid	Schmp.	182°
Benzyl-trityl-carbodiimid	Schmp.	47°.

E. Schmidt und Mitarbeiter¹⁶⁾ stellten fest, daß die Haltbarkeit der aliphatischen Carbodiimide mit der Zahl der C-Atome in den primären Resten zunimmt. Wesentlich beständiger sind Carbodiimide mit sekundären Resten, z.B. Diisopropyl-, Isopropyl-cyclohexyl-, Dicyclohexyl-carbodiimid. Hier handelt es sich um durchaus beständige Verbindungen, während z.B. das Diäthylcarbodiimid bereits nach wenigen Tagen polymerisiert ist. Der Eintritt tertiärer Reste müßte daher zu den beständigsten Verbindungen der Carbodiimid-

¹⁴⁾ H. Wieland u. H. Kloß, A. 470, 201 [1929].

¹⁵⁾ J. Biechler, Compt. rend. Acad. Sciences 202, 866 [1936].

¹⁶⁾ E. Schmidt u. W. Striewsky, B. 74, 1285 [1941].

Reihe überhaupt führen. In der Tat dürfte das Ditriptycarbodiimid (Schmp. 210°) das stabilste bisher bekannte Carbodiimid darstellen.

Infolge der Zeitverhältnisse konnte eine Reihe von Versuchen, insbesondere solche zur Klärung theoretischer Fragen, nicht mehr durchgeführt werden.

Beschreibung der Versuche.

Monotriptycarbodiimid.

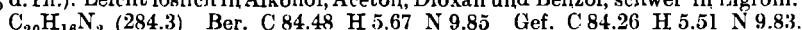
Darstellung von Monotriptylthioharnstoff aus Thioharnstoff und Triptychchlorid.

Zu einer heißen Lösung von 11.2 g (1 Mol.) Triptychchlorid in 20 ccm absol. Pyridin gibt man eine heiße Lösung von 15.2 g (5 Mol.) Thioharnstoff in 80 ccm Pyridin. Nach wenigen Sekunden erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei der Additionsverbindung von 2 Mol. Thioharnstoff + 1 Mol. Pyridin-hydrochlorid. Man erhitzt noch 1 Stde. auf dem Wasserbad, läßt einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und gibt unter Kühlung Wasser bis zur klaren Lösung zu. Die Lösung wird in 1 l Eiswasser eingerührt, das erhaltene Rohprodukt an der Luft getrocknet und mehrfach aus Benzol umkristallisiert; Ausb. 4.5 g vom Schmp. 212°.



Darstellung von Monotriptylcarbodiimid.

1.) Aus Monotriptylthioharnstoff: Zu einer siedenden Lösung von 1.5 g Triptylthioharnstoff in 100 ccm Alkohol fügt man innerhalb 1 Stde. 20 g Bleioxyd in Anteilen von 5 g. Die nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols zurückgebliebenen Krystalle werden aus Benzol + Ligroin umkristallisiert. Schmp. 175°; Ausb. 0.98 g (67% d.Th.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Dioxan und Benzol, schwer in Ligroin.



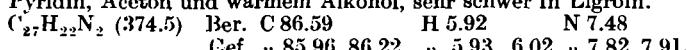
2.) Aus Cyanamid und Triptychchlorid: Die Lösung von 5.6 g Triptychchlorid und 1 g trockenem Cyanamid in 25 ccm Pyridin wird 17 Stdn. bei 37° (Brutschrank) aufbewahrt und dann in 200 ccm Eiswasser eingerührt. Der ausgefallene Sirup krystallisiert nach wenigen Minuten; aus Benzol + Ligroin umkristallisiert Ausb. 3.5 g (61% d.Th.) vom Schmp. 175°.

3.) Aus Mononatriumcyanamid und Triptychchlorid (einfachste Darstellung): 25.6 g trockenes gepulvertes Natriumcyanamid (3 Mol.) werden in einem geräumigen Kolben mit 37.2 g Triptychchlorid in 150 ccm Benzol 30 Min. unter Rückfluß gekocht; zu Beginn tritt starkes Schäumen auf. Vom Natriumchlorid und überschüss. Natriumcyanamid wird abgesaugt, der Niederschlag mit 50 ccm Benzol ausgekocht und das Benzol abdestilliert. Der krystalline Rückstand wird mit etwa 75 ccm Alkohol ausgekocht, wobei Triptylcyanamid in Lösung geht und Ditriptylcarbodiimid zurückbleibt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird das Monotriptylcarbodiimid aus Benzol + Ligroin umkristallisiert; Ausb. 25–30 g (65–80% d.Th.) vom Schmp. 175°. Außerdem werden 4–8 g Ditriptylcarbodiimid vom Schmp. 210° erhalten.

Umsetzungen von Monotriptylcarbodiimid.

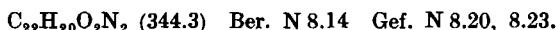
1.) Mit Benzylchlorid zu Benzyltritylcyanamid und Benzyltritylharnstoff: a) Zu 0.46 g Natrium (2 Mol.) in 50 ccm absol. Alkohol gibt man 2.84 g Monotriptylcarbodiimid (1 Mol.) und 2.53 g Benzylchlorid. Man läßt 1 Stde. unter Rückfluß kochen, filtriert vom Natriumchlorid ab und destilliert etwa 30 ccm Alkohol ab. Beim Erkalten krystallisieren 1.2 g (= 32% d.Th.) Benzyltritylcyanamid aus. Aus Mutterlauge, die dem Geruch nach Benzyläthyläther enthält, gewinnt man nach dem Versetzen mit Eisessig *N*-Benzyl-*N'*-trityl-harnstoff vom Schmp. 234° (Analysen s. Seite 435).

b) 2.84 g Monotriptylcarbodiimid werden mit 0.23 g Natrium in 50 ccm Xylool versetzt. Zur abgekühlten Lösung gibt man 1.27 g Benzylchlorid und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Filtrieren wird das Xylool abdestilliert und der verbliebene Sirup in etwa 20 ccm Alkohol aufgenommen. Das auskrystallisierte Benzyltritylcyanamid wird nochmals aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 182°. Leicht löslich in Benzol, Pyridin, Aceton und warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.



Die alkohol. Mutterlaugen werden eingeegt und mit Eisessig verrieben. Es entsteht ein Brei von Krystallen, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 234° schmelzen (Misch-Schmelzp. mit *N*-Benzyl-*N'*-trityl-harnstoff).

2.) Mit Essigsäureanhydrid zu *N*-Acetyl-*N'*-trityl-harnstoff: Zur Lösung von 2.84 g Monotriptylcarbodiimid in 30 ccm absol. Pyridin gibt man 2 ccm Essigsäureanhydrid und läßt 3 Stdn. bei 37° (Brutschrank) stehen. Sodann gibt man unter Kühlung Wasser bis zur Trübung zu und röhrt in 200 ccm Eiswasser ein. Der ausgefällte Sirup erstarrt über Nacht und wird mehrmals aus wenig Alkohol umkristallisiert. Ausb. 1.9 g (= 60% d.Th.); Schmp. 219° nach Sintern. Der Misch-Schmelzpunkt mit Acetyl-trityl-harnstoff aus Ditryptylharnstoff und Acetylchlorid¹⁾ ergibt keine Erniedrigung.



3.) Als Natriumsalz mit Acetylchlorid zu Ditryptylcarbodiimid: 2.84 g Monotriptylcarbodiimid werden in 50 ccm siedendem Xylool mit 0.23 g Natrium umgesetzt. Nach 4–5 Stdn. ist die Reaktion beendet und ein Teil der Natriumverbindung ausgefallen. Nach dem Abkühlen gibt man 1.23 g Acetylchlorid in 20 ccm Xylool zu. Beim Erwärmen tritt Umsetzung ein; man läßt noch 15 Min. unter Rückfluß kochen, filtriert und destilliert das Xylool i.Vak. ab. Der kristalline Rückstand wird mit absol. Alkohol verrieben, wobei 0.9 g Tritryl-äthyl-äther in Lösung gehen, während 1.7 g (= 63% d.Th.) Ditryptylcarbodiimid zurückbleiben, die, aus Benzol und Alkohol umkristallisiert, bei 210° schmelzen (Misch-Schmp.).

4.) Mit Essigsäure zu Tritrylharnstoff: Zu einer gesättigten Lösung von Monotriptylcarbodiimid in Benzol fügt man einige Tropfen Eisessig und läßt bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Tagen beginnen Krystalle auszufallen, die nach etwa einer Woche abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert werden; Schmp. und Misch-Schmp. mit Tritrylharnstoff 240°.

Ditryptylcarbodiimid.

Darstellung: 1.) Aus Cyanamid und Tritrylchlorid: Die Lösung von 1.68 g Cyanamid und 24.6 g Tritrylchlorid in 80 ccm absol. Pyridin wird 6 Tage bei 37° aufbewahrt. Aus der Lösung krystallisiert ein Teil des Ditryptylcarbodiimids aus. Durch Einröhren in Wasser, Absaugen, Trocknen und Umkristallisieren aus Benzol + Alkohol erhält man 17.5 g (83% d.Th.) vom Schmp. 210°.

2.) Aus Monotriptylcarbodiimid und Tritrylchlorid in Pyridin: Die Lösung von 2.8 g Tritrylchlorid und 2.84 g Monotriptylcarbodiimid in 30 ccm Pyridin wird 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt; nach dem Aufarbeiten wie vorstehend beschrieben 2.05 g (40% d.Th.) vom Schmp. 210°.

3.) Aus Monotriptylcarbodiimid und Tritrylchlorid in Benzol: Die Lösung von 2.84 g Monotriptylcarbodiimid und 2.80 g Tritrylchlorid in 30 ccm Benzol wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Man engt auf etwa 10 ccm ein und fällt durch Zugabe von Alkohol aus. Ausb. 4.75 g (90% d.Th.) vom Schmp. 210°.

4.) Aus dem Natriumsalz des Monotriptylcarbodiimids und Tritrylchlorid: 2.84 g Monotriptylcarbodiimid werden mit 0.23 g Natrium in 30 ccm absol. Xylool gekocht, bis das Natrium in Lösung gegangen ist (4–5 Stdn.). Die Umsetzung verläuft träge; ein Teil der Natriumverbindung fällt aus der Lösung aus. Zur etwas abgekühlten Lösung gibt man 2.8 g Tritrylchlorid in 15 ccm Xylool. Beim Erwärmen erfolgt die Umsetzung, wobei Natriumchlorid flockig ausfällt. Man kocht noch 15 Min. unter Rückfluß, saugt heiß ab und destilliert das Xylool i.Vak. ab. Den kristallinen Rückstand nimmt man in Benzol auf und fällt mit Alkohol aus; Ausb. 3.25 g (62% d.Th.) vom Schmp. 210°.

5.) Aus Monotriptylcarbodiimid in Alkohol unter Druck: 2.84 g Monotriptylcarbodiimid werden mit 50 ccm absol. Alkohol 4 Stdn. im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Aus der farblosen Lösung haben sich dann wenige Krystalle abgeschieden, die abgesaugt werden. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand zusammen mit den abgesaugten Krystallen aus Benzol + Alkohol umkristallisiert; Ausb. 2.15 g (82% d.Th.) vom Schmp. 209–210°.

6.) Aus Natriumcyanamid und Tritrylchlorid (einfachste Darstellung): 5.4 g trockenes gepulvertes Natriumcyanamid werden mit 28 g Tritrylchlorid in 100 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es wird vom Natriumchlorid abgesaugt und der Rückstand mit 50 ccm Benzol ausgekocht; dann werden etwa 120 ccm Benzol abdestilliert. Beim Versetzen der heißen Benzollösung mit Alkohol krystallisiert 22.5 g Ditryptylcarbodiimid aus; aus Benzol + Alkohol Schmp. 210°.

7.) Aus Thioharnstoff und Tritylchlorid: Die gepulverte Mischung von 8 g Tritylchlorid und 1 g Thioharnstoff wird in 40 ccm heißes Pyridin eingetragen und die klare Lösung 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das nach dem Einröhren in Eiswasser ausgefallene Produkt wird getrocknet und aus Essigester oder Benzol + Alkohol mehrfach umkristallisiert; Ausb. 0.5 g vom Schmp. 210°. Sehr leicht löslich in Pyridin, gut löslich in Benzol, heißem Essigsäureanhydrid, heißem Eisessig und heißem Essigester; sehr schwer löslich in Ligroin.

$C_{39}H_{30}N_2$ (526.6) Ber. C 88.94 H 5.74 N 5.32 Gef. C 88.97 H 5.33 N 5.28.

Umsetzungen von Ditritylcarbodiimid: 1.) Mit Eisessig (bei Zimmertemperatur) zu Ditriethylharnstoff: Eine gesättigte Lösung von Ditritylcarbodiimid in Benzol wird mit etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens an Eisessig versetzt und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach einigen Stunden beginnen Krystalle auszufallen, die nach etwa einem Tag abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert werden. Schmp. 252°; Misch-Schmp. mit Ditriethylharnstoff (Schmp. 254°) 253°.

2.) Mit Essigsäure bei 165° zu Tritanol (und Diacetylcyanamid): 1.05 g Ditritylcarbodiimid werden mit 5 ccm Eisessig und 5 Tropfen Acetanhydrid in verschlossenem Rohr 5 Stdn. auf 165° erhitzt. Von ausgefallenen Krystallen wird abgesaugt und das Filtrat in Wasser eingerührt. Nach dem Trocknen an der Luft kristallisiert man aus verd. Alkohol oder Ligroin um und erhält 0.82 g (79% d.Th.) 6-eckige Krystalle vom Schmp. 162°, die im Misch-Schmp. mit Tritanol keine Erniedrigung ergeben.

Alkyl- und aryl-substituierte Monotritylcarbodiimide.

Darstellung von Allyltritylcarbodiimid: 1.) Aus dem Natriumsalz des Monotritylcarbodiimids und Allylbromid: Zur Lösung von 2.84 g Monotritylcarbodiimid in 40 ccm absol. Alkohol gibt man die Lösung von 0.23 g Natrium in 10 ccm absol. Alkohol, sodann 1.21 g Allylbromid. Man kocht 30 Min. unter Rückfluß, filtriert vom ausgefallenen Natriumbromid ab und destilliert den Alkohol ab. Es hinterbleibt öliges Allyltritylcarbodiimid (s.u.), das durch Überführung in Allylthiethylharnstoff identifiziert wird.

2.) Aus dem Kaliumsalz des Monotritylcarbodiimids und Allylbromid: 2.84 g Monotritylcarbodiimid werden mit 0.4 g Kalium in 75 ccm siedendem absolutem Xylol umgesetzt. Zur abgekühlten Lösung gibt man 1.21 g Allylbromid, kocht 15 Min. unter Rückfluß, filtriert nach dem Erkalten vom ausgefallenen Kaliumchlorid ab und verjagt das Xylol im Vakuum; es hinterbleibt Allyltritylcarbodiimid als Öl.

3.) Aus *N*-Allyl-*N'*-trityl-thioharnstoff: Zu einer siedenden Lösung von 3 g Allyl-trityl-thioharnstoff und einer Spur Natriumhydroxyd in 250 ccm absolutem Alkohol gibt man innerhalb 2 Stdn. in mehreren Anteilen 50 g Bleioxyd. Nach dem Filtern und Abdestillieren des Alkohols verbleibt ein gelber Sirup, der i.Vak. destilliert wird. Blaugelbes Öl vom Sdp.₂ 200—210°, das auch nach längerem Aufbewahren bei -15° nicht kristallisiert. Ausb. 2.1 g; leicht löslich in Benzol, Pyridin, Äther, Essigester und Aceton, schwerer in Alkohol.

$C_{23}H_{20}N_2$ (324.4) Ber. N 8.64 Gef. N 8.99, 9.18.

Umsetzung von Allyltritylcarbodiimid mit Eisessig zu *N*-Allyl-*N'*-trityl-harnstoff: Zu einer Lösung von einigen Tropfen Allyltritylcarbodiimid in 2 ccm Benzol (oder auch Aceton, Alkohol, Äther, Pyridin, Essigester) gibt man einige Tropfen Eisessig und läßt bei Zimmertemperatur stehen; nach wenigen Minuten beginnen Krystalle auszufallen. Aus Alkohol zu Büscheln vereinigte lange Nadeln vom Schmp. 226°; schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in heißem Alkohol, leicht in heißem Chloroform.

$C_{23}H_{22}ON_2$ (342.4) Ber. C 80.67 H 6.47 N 8.18
Gef. " 80.39, 80.27 " 6.19, 6.15 " 8.56, 8.58.

Phenyltritylcarbodiimid.

Darstellung aus *N*-Phenyl-*N'*-trityl-thioharnstoff: Die Lösung von 1 g Phenyltritylthioharnstoff in 50 ccm absol. Alkohol kocht man mit 10 g Bleioxyd und einer Spur (etwa 10 mg) Natriumhydroxyd 15 Min. unter Rückfluß; es tritt langsam Schwärzung ein. Dann fügt man noch 10 g Bleioxyd zu und nach 15 Min. Sieden nochmals 10 g; der letzte Anteil wird nicht mehr geschwärzt. Nach insgesamt 1 stdg. Kochen unter Rückfluß filtriert man und destilliert den Alkohol ab. Der zurückgebliebene Sirup

krystallisiert beim Verreiben mit Essigester; aus Alkohol 0.32 g (35% d.Th.) rechteckige Krystalle vom Schmp. 73–74°.

$C_{26}H_{20}N_2$ (360.5)	Ber. C 86.63 Gef. „ 86.58, 86.54	H 5.59 “ 5.84, 5.68	N 7.77 “ 8.65, 8.64.
---------------------------	-------------------------------------	------------------------	-------------------------

Die Mutterlauge liefert noch 0.36 g Phenyltritylharnstoff; aus Alkohol lange, dünne Nadeln vom Schmp. 240°.

Umsetzung mit Eisessig zu *N*-Phenyl-*N'*-trityl-harnstoff: Zu einer gesättigten Lösung von Phenyltritylcarbodiimid in Benzol fügt man etwa $\frac{1}{4}$ des Benzol-Volumens an Essigsäure und läßt bei Zimmertemperatur stehen. Nach wenigen Minuten beginnen sich Krystalle auszuscheiden. Aus Alkohol Schmp. 240°; der Misch-Schmp. mit Phenyltritylharnstoff ergibt keine Erniedrigung.

Benzyltritylcarbodiimid.

Darstellung aus *N*-Benzyl-*N'*-trityl-thioharnstoff: Zu einer siedenden Lösung von 3 g *N*-Benzyl-*N'*-trityl-thioharnstoff und etwa 2 mg Natriumhydroxyd in 120 ccm absol. Alkohol gibt man innerhalb 1 Stde. in mehreren Anteilen 28 g Blei-oxyd. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols bleibt ein Sirup zurück, der erst nach mehrwöchigem Aufbewahren krystallisiert. Aus Alkohol Schmp. 47°; leicht löslich in Äther, Aceton, Pyridin und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

$C_{27}H_{22}N_2$ (374.5)	Ber. C 86.59 Gef. „ 86.20, 86.08	H 5.92 “ 5.80, 5.79	N 7.48 “ 7.76, 7.75.
---------------------------	-------------------------------------	------------------------	-------------------------

Umsetzung von Benzyltritylcarbodiimid mit Eisessig zu *N*-Benzyl-*N'*-trityl-harnstoff: Zu einer Lösung von Benzyltritylcarbodiimid in Benzol gibt man einige Tropfen Eisessig; nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation. Aus Alkohol lange, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 234°; leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Benzol und Aceton.

$C_{27}H_{24}ON_2$ (392.5)	Ber. N 7.14 Gef. N 7.19, 7.38.
----------------------------	-----------------------------------

Darstellung von Tritylisocyanat.

8.1 g fein gepulvertes Kaliumcyanat (10 Mol.) werden mit der Lösung von 8.4 g Tritylchlorid (3 Mol.) in 100 ccm Aceton $1\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluß gekocht. Man saugt vom Kaliumchlorid und überschüss. Kaliumcyanat ab, destilliert das Aceton z.Tl. ab und röhrt die Lösung in Wasser ein; das Tritylisocyanat fällt sofort krystallin aus. Aus wenig Ligroin oder Alkohol große Rhomben vom Schmp. 98°; Ausb. 7.8 g (91% d.Th.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, sogar in Petroläther oder Ligroin.

$C_{20}H_{15}ON$ (285.3)	Ber. C 84.18 Gef. „ 84.07, 84.31	H 5.29 “ 4.62, 4.96	N 4.91 “ 6.31, 6.32.
--------------------------	-------------------------------------	------------------------	-------------------------

Darstellung von Tritylrhodanid.

Zu einer Lösung von 5.6 g Tritylchlorid in 20 ccm Pyridin gibt man eine Lösung von 1.52 g Ammoniumrhodanid in 5 ccm Pyridin. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, der nach einigem Stehenlassen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wird (1.01 g = 95% d.Th. Ammoniumchlorid). Das Filtrat wird in Eiswasser eingeführt, der rasch erstarnte Niederschlag abgesaugt und nach dem Trocknen aus Ligroin umkristallisiert; Ausb. 4.7 g (70% d.Th.) vom Schmp. 137°. Tritylthioharnstoff ist nicht festzu stellen.

$C_{20}H_{15}NS$ (301.5)	Ber. N 4.65 Gef. N 4.73, 4.74.
--------------------------	-----------------------------------

Tritylharnstoff-Derivate.

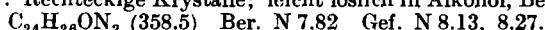
Tritylharnstoff aus Tritylisocyanat und Ammoniak: Eine Lösung von 1.43 g Tritylisocyanat in 30 ccm Alkohol wird mit alkohol. Ammoniak-Lösung versetzt; sofort fällt ein weißer krystalliner Niederschlag aus. Man dampft das gesamte Lösungsmittel ab und erhält nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 1.3 g (85% d.Th.) Tritylharnstoff vom Schmp. 242°. Der Misch-Schmp. mit Tritylharnstoff aus Tritylchlorid und Harnstoff ergibt keine Erniedrigung.

N,N'-Ditryl-harnstoff aus Tritylisocyanat und Tritylamin: Die Lösung von 1.30 g Tritylamin und 1.43 g Tritylisocyanat in 30 ccm absol. Alkohol wird 10 Min. unter Rückfluß gekocht und danach eingedampft. Der Rückstand ergibt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 2.20 g (80% d.Th.) Ditrylthioharnstoff vom Schmp. 254°. Der Misch-Schmp. mit einem Präparat aus Harnstoff und Tritylchlorid ergibt keine Erniedrigung.

N-Allyl-*N'*-trityl-harnstoff. 1.) Aus Tritylisocyanat und Allylamin: Zu einer warmen Lösung von 2.85 g Tritylisocyanat in 50 ccm absol. Alkohol fügt man 0.57 g Allylamin in 10 ccm Alkohol. Nach wenigen Sekunden fallen Nadeln aus, die die gesamte Lösung erfüllen und nach einigem Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt werden. Aus Alkohol 2.9 g (85% d.Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. mit reinem Allyltritylharnstoff 226°.

2.) Aus Allylharnstoff und Tritylchlorid: Eine Lösung von 1.00 g Allylharnstoff und 2.80 g Tritylchlorid in 20 ccm absol. Pyridin erwärmt man nach 6-stdg. Aufbewahren im Brutschrank noch 1 Stde. auf dem Wasserbad. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man 1.8 g Allyltritylharnstoff (53% d.Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. (mit Allyltritylharnstoff aus den vorangehenden Versuchen) 226°.

N,*N*-Diäthyl-*N'*-trityl-harnstoff aus Tritylisocyanat und Diäthylamin: Die Lösung von 2.85 g Tritylisocyanat und 0.73 g Diäthylamin in 50 ccm absol. Alkohol wird 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibt ein Sirup zurück, der beim Verreiben mit Alkohol krystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man 1.6 g (44% d.Th.) Diäthyltritylharnstoff vom Schmp. 138°. Rechteckige Krystalle; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther.



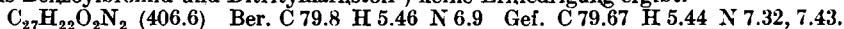
Ber. N 7.82 Gef. N 8.13, 8.27.

N-Phenyl-*N'*-trityl-harnstoff aus Phenylisocyanat und Tritylamin: Die Lösung von 1.3 g Tritylamin und 0.6 g Phenylisocyanat in 20 ccm Benzol wird kurz zum Sieden erhitzt und nach einigem Stehenlassen das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand ergibt nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol 1.4 g (73% d.Th.) Phenyltritylharnstoff vom Schmp. 242°. Phenyltritylharnstoff aus Tritylchlorid und Phenylharnstoff hat den gleichen Schmelzpunkt.

N-Benzyl-*N'*-trityl-harnstoff. 1.) Aus Tritylisocyanat und Benzylamin: Zu einer Lösung von 1.4 g Tritylisocyanat in 30 ccm absol. Alkohol gibt man 0.6 g Benzylamin. Es entsteht sofort ein Brei von Nadeln; Ausb. quantitativ, Schmp. und Misch-Schmp. 234°.

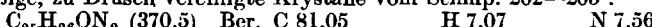
2.) Aus Benzylharnstoff und Tritylchlorid: Die Lösung von 0.4 g Benzylharnstoff und 0.75 g Tritylchlorid in 15 ccm absol. Pyridin wird eine Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 0.8 g (80% d.Th.) Benzyltritylharnstoff vom Schmp. und Misch-Schmp. 234°.

N-Benzoyl-*N'*-trityl-harnstoff aus Benzoylcyanamid und Tritylchlorid: Die Lösung von 2.92 g Benzoylcyanamid und 6.7 g Tritylchlorid in 30 ccm Pyridin wird 24 Stdn. bei 37° (im Brutschrank) aufbewahrt. Dann erwärmt man noch ½ Stde. auf dem Wasserbad und röhrt die rote Lösung in 200 ccm Eiswasser ein. Der ausgeflockene Sirup erstarrt nach einigen Stunden. Man saugt ab, trocknet an der Luft und krystallisiert mehrmals aus Benzol + Alkohol um. Man erhält 1.3 g (16% d.Th.) blaßgelbe Krystalle vom Schmp. 217–219°, deren Misch-Schmp. mit Benzoyltritylharnstoff aus Benzoylbromid und Ditritylharnstoff¹⁾ keine Erniedrigung ergibt.



Ber. C 79.8 H 5.46 N 6.9 Gef. C 79.67 H 5.44 N 7.32, 7.43.

N,*N*-Pentamethylen-*N'*-trityl-harnstoff aus Tritylisocyanat und Piperidin: Die Lösung von 1.43 g Tritylisocyanat und 1 ccm Piperidin in 20 ccm Benzol wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und danach eingedampft. Der krystalline Rückstand ergibt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Ligroin 1.46 g (79% d.Th.) unregelmäßige, zu Drusen vereinigte Krystalle vom Schmp. 202–205°.

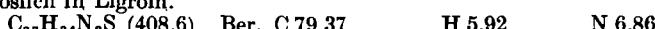


Ber. C 81.05 H 7.07 N 7.56

Gef. " 81.91, 81.35 " 6.76, 6.59 " 8.31, 8.28.

• Tritylthioharnstoff-Derivate.

N-Benzyl-*N'*-trityl-thioharnstoff. 1.) Aus Benzylsenföl und Tritylamin: 5.2 g Tritylamin und 4.5 g Benzylsenföl werden auf dem Wasserbad erhitzt; dabei geht das Tritylamin in Lösung. Nach 3 Stdn. ist ein fester Krystallkuchen entstanden, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 7.2 g (= 90% d.Th.) Benzyltrityl-thioharnstoff vom Schmp. 156° liefert; leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin.



Ber. C 79.37 H 5.92 N 6.86

Gef. " 78.87, 78.69 " 5.81, 5.85 " 7.19, 7.23.

2.) Aus Benzylthioharnstoff und Tritylchlorid: Die Lösung von 0.3 g Benzylthioharnstoff und 0.51 g Tritylchlorid in 10 ccm absol. Pyridin wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 0.35 g (45% d.Th.) Benzyltrityl-thioharnstoff.

N-Allyl-*N'*-trityl-thioharnstoff. 1.) Aus Allylsenföl und Tritylamin: Die Lösung von 7.77 g Tritylamin und 2.97 g Allylsenföl in 40 ccm Benzol wird 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und danach das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 177°. Ausb. 7.8 g (72% d.Th.); leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin und kaltem Alkohol.



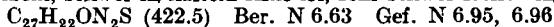
2.) Aus Allylthioharnstoff und Tritylchlorid: Die Lösung von 2.3 g Allylthioharnstoff und 5.6 g Tritylchlorid in 20 ccm Pyridin wird 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhält man 2.8 g (40% d.Th.) Allyltrityl-thioharnstoff vom Schmp. 177°.

N-Acetyl-*N'*-trityl-thioharnstoff. 1.) Aus Tritylthioharnstoff und Acetanhydrid: 1.5 g Tritylthioharnstoff werden in 15 ccm absol. Pyridin gelöst, 1.20 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben und 24 Stdn. bei 37° (Brutschrank) aufbewahrt. Nach dem üblichen Aufarbeiten wird aus Benzol und Ligroin umkristallisiert. Ausb. 1.55 g (91% d.Th.) vom Schmp. 200°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester, schwer in Ligroin.



2.) Aus Tritylamin und Acetylthiocyanat: Zur Lösung von 1.52 g Ammoniumrhodanid in 25 ccm Aceton gibt man 1.57 g Acetylchlorid in 15 ccm Aceton; dabei fällt Ammoniumchlorid sofort aus. Man kocht noch 5 Min. unter Rückfluß, gibt die Lösung von 5.2 g Tritylamin in 30 ccm Aceton zu und kocht nochmals 30 Min. auf dem Wasserbad. Vom Niederschlag wird abgesaugt und das Aceton verdampft. Der zurückbleibende Sirup kristallisiert; nach dem Trocknen aus Benzol und Ligroin wird umkristallisiert. Ausb. 4.3 g (60% d.Th.) vom Schmp. 200°.

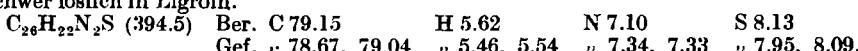
N-Benzoyl-*N'*-trityl-thioharnstoff aus Benzoylthiocyanat und Tritylamin: 3.04 g Ammoniumrhodanid in 25 ccm heißem Aceton werden langsam mit 5.62 g (4.64 ccm) Benzoylchlorid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird noch 5 Min. unter Rückfluß erhitzt und die heiße Lösung von 10.4 g Tritylamin in 50 ccm Aceton zugefügt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen unter Rückfluß röhrt man in etwa 1 l Wasser ein; der ausgefallene Sirup erstarrt bald. Er wird abgesaugt, an der Luft getrocknet, mit wenig Alkohol ausgekocht und aus Benzol + Alkohol umkristallisiert. Rhombische Krystalle vom Schmp. 192°; Ausb. 11.2 g (65% d.Th.). Sehr leicht löslich in Benzol, gut löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin.



N-Benzoyl-piperidin-thiocarbonäure-(1)-amid (*N*-Benzoyl-*N'*-*N'*-penta-methylen-thioharnstoff) aus Benzoylthiocyanat und Piperidin: Zur Lösung von 3.04 g Ammoniumrhodanid in 30 ccm Aceton fügt man langsam 5.62 g (4.64 ccm) Benzoylchlorid. Nach Beendigung der Reaktion erhitzt man noch 5 Min. unter Rückfluß, gibt 3.36 g Piperidin in 10 ccm Aceton zu und röhrt nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen unter Rückfluß in Wasser ein. Das ausgefallene Produkt wird nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Lange, glänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmp. 131°; leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol.



N-Phenyl-*N'*-trityl-thioharnstoff aus Phenylsenföl und Tritylamin: Die Lösung von 2.6 g Tritylamin und 2.0 g Phenylsenföl (50% Überschuß) in 40 ccm Benzol wird 90 Min. unter Rückfluß gekocht und nach einigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert. Den krystallinen Rückstand verreibt man mit wenig kaltem Aceton und saugt ab. Aus Benzol lange Prismen vom Schmp. 183°; Ausb. 2.9 g (72% d.Th.). Heiß leicht löslich, schwerer kalt in Benzol, Alkohol und Aceton; schwer löslich in Ligroin.



Acetyltritylamin.

1.) Aus dem Versuch einer Umsetzung mit Tritylisocyanat zurückgewonnenes Präparat vom Schmp. 214°.

$C_{21}H_{19}ON$ (301.4)	Ber. C 83.69	Gef. C 84.59, 84.38, 83.59, 84.02
"	H 6.35	H 6.45, 6.61, 6.18, 6.24
"	N 4.65	N 4.57, 4.55, 4.23, 4.27.

$C_{41}H_{34}O_2N_2$ (586.7) (Acetyl ditritylharnstoff) Ber. C 83.93 H 5.81 N 4.78.

2.) Darstellung aus Acetamid und Tritylchlorid: 11.2 g Tritylchlorid und 9.5 g Acetamid (4 Mol.) werden bei einer Ölbadtemp. von 180—200° 30 Min. unter öftrem Umrühren verschmolzen. Die homogene Masse liefert nach dem Erkalten und Umkristallisieren aus Alkohol 4.6 g (38% d.Th.) Acetyltritylamin vom Schmp. 214°.

74. Eugen Bamann, Elfriede Nowotny und Liselotte Rohr: Zur colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure (Einfluß der Säurekonzentration auf die Reduktion der Phosphormolybdänsäure durch Amino-naphtholsulfonsäure).

[Aus dem Pharmazeut. Institut der ehemaligen Deutschen Karls-Universität in Prag.]
(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 9. Januar 1945.)

Es wurde der Einfluß der Säurekonzentration auf die Reduktion der Phosphormolybdänsäure durch Aminonaphtholsulfonsäure bei der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure nach C. H. Fiske und Y. Subbarow untersucht. Wichtig ist, daß bei Einhaltung einer Entwicklungszeit von 15 Min. der theoretische oder fast theoretische Phosphorsäure-Wert auch dann gefunden wird, wenn an Stelle der vorgeschriebenen Acidität ($n H_2SO_4$) Aciditäten entsprechend 0.7 bis 1.3 n vorliegen. In diesen Grenzen ist zwar der Entwicklungsverlauf durchaus verschieden, aber nach Erreichung der Farbtiefe, die der anwesenden Phosphorsäuremenge entspricht, schreitet die Farbentwicklung in der bis zur festgesetzten Entwicklungsdauer von 15 Min. verbleibenden restlichen Zeit nunmehr so langsam voran, daß sie nicht ins Gewicht fällt.

Unter den colorimetrischen Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure¹⁾ ist dasjenige, das Phosphormolybdänsäure mit 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) bzw. dem 2.1.6.-Isomeren²⁾ („Eikonogen“) zu „Molybdänblau“ reduziert, ein für viele Zwecke besonders geeignetes. Es ist im Jahre 1925 von C. H. Fiske und Y. Subbarow³⁾ vorgeschlagen und kurze Zeit später durch K. Lohmann und L. Jendrassik⁴⁾ zu seiner heute angewandten Form⁵⁾ gestaltet worden.

Dieses Verfahren weist gegenüber den bisherigen colorimetrischen Bestimmungsmethoden bzw. den dabei benützten verschiedenartigen Reduktionsmitteln einige wesentliche Vorteile auf. Dazu kommt, daß bereits eine Reihe von Beobachtungen bekannt sind, die

¹⁾ Umfassende Stellungnahmen zu den jeweils bekannten Verfahren finden sich bei H. Kleinmann, Biochem. Ztschr. **99**, 19 [1919]; C. H. Fiske u. Y. Subbarow, Journ. biol. Chem. (Am.) **66**, 375 [1925]; H. K. Barrenscheen, Mikrochem. **7**, 127 [1929]; F. Feigl, ebenda, S. 116; R. Strebinger, ebenda, S. 119; E. Tschopp u. E. Tschopp, Helv. chim. Acta **15**, 793 [1932]; B. Lange, Kolorimetrische Analyse, Berlin 1941. Über den Mechanismus des Reduktionsvorgangs s. u.a. F. Feigl u. P. Krumholz, B. **62**, 1138 [1929]; E. Tschopp u. E. Tschopp, s. oben.

²⁾ Auch die 2.3.6. und 2.8.6.-Isomeren eignen sich vorzüglich (B. Vásárhelyi, Mikrochem., Pregl-Festschr., S. 329 [1929]).

³⁾ Journ. biol. Chem. (Am.) **66**, 375 [1925].

⁴⁾ Biochem. Ztschr. **178**, 419 [1926].

⁵⁾ S. z.B.: E. Bamann u. K. Myrbäck, Die Methoden der Fermentforschung, S. 1605, Leipzig 1941, New York 1945.