

# 77. Einar Billmann und Johanne Bjerrum: Untersuchungen in der Cyansäure-Gruppe.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 3. Februar 1917.)

Die umfassende Literatur über Derivate der Cyansäure, der Cyanursäure und der isomeren Isoverbindungen läßt seiner Fülle ungeachtet manche Fragen über die Bildung und Umwandlung dieser Körper unbeantwortet. Wir haben in dieser Untersuchung unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf zwei Gegenstände gelenkt, nämlich den Zustand der Cyanursäureester in Dampfform und die gleichzeitige Bildung von Cyanursäureester und Isocyanursäureester bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercyanurat. Beiläufig wurden wir zu einer erneuerten Prüfung der Reaktion zwischen Urethanen und Phosphor-pentoxyd veranlaßt.

## Dampfdichte des Trimethyl-cyanurats.

Bekanntlich hat Nef<sup>1)</sup> gezeigt, daß die Untersuchungen, nach denen normale Alkylcyanate,  $\text{RO} \cdot \text{CN}$ , dargestellt seien, unrichtig gedeutet worden sind. Man kennt normale Alkylcyanate überhaupt nicht. Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die Cyanursäure beim Erhitzen einen Dampf gibt, der gasförmige Cyansäure ist, schien es uns angemessen, die nicht untersuchte Dampfdichte eines Alkylcyanurats zu bestimmen, da es ja möglich war, daß das Cyanurat bei höherer Temperatur zu Cyanat depolymerisiert werde. Da die Alkylcyanurate bei längerem Erhitzen auf höherer Temperatur in Alkylisocyanurate umgelagert werden, haben wir für die Dampfdichte-Bestimmung das Victor-Meyersche Verfahren gewählt, welches ja eine sehr rasche Bestimmung ermöglicht und somit die Dauer des Erhitzens auf ein Minimum herabsetzt. Als Heizmittel wurde siedendes Benzophenon benutzt. Das Trimethylcyanurat war in Form eines kleinen Stabes gegossen und in einem ganz dünnwandigen Platinrohr abgewogen. Das Rohr mit dem Cyanurate war so eng, daß es durch die Bohrung des Glashabns im oberen Teile des Victor-Meyer-Apparates glatt passieren konnte, und die Verdampfung nach dem Einbringen des Cyanurats in den heißen Behälter des Apparates erfolgte rasch.

0.1127 g Subst. verdrängten 16.2 ccm Luft bei 20° und 770 mm Hg feucht gemessen. Das auf 0°, 760 mm und Trockenheit reduzierte Volumen ist dann 14.94 ccm. Dieses entspricht dem Molekulargewicht

<sup>1)</sup> A. 270, 267 [1892]; 280, 291 [1894]; 287, 265 [1895].

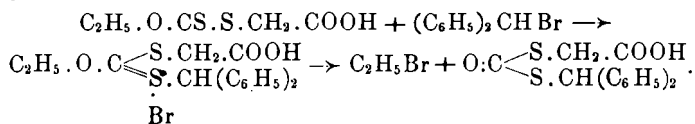
169, während das Molekulargewicht des Trimethylcyanurats 171.2 ist. Bei der Temperatur des siedenden Benzophenons (307) ist das Cyanurat also nicht in auf diese Weise meßbarem Grade gespalten. Das Methylcyanurat siedet bei 265°.

Wir haben auch eine Dampfdichte-Bestimmung bei noch höherer Temperatur versucht, nämlich in Dampf von siedendem Schwefel. Diese Temperatur war jedoch zu hoch für die vorliegende organische Verbindung. Sie wurde unter Kohleabscheidung teilweise zersetzt. Dessenungeachtet war das verdrängte Luftvolumen nur das Anderthalbfache von dem dem Trimethylcyanurat entsprechenden, so daß bei dieser hohen Temperatur höchstens eine teilweise Depolymerisation möglich ist.

## II. Umlagerung von Cyanuraten in Isocyanurate.

Bekanntlich werden die Alkylcyanurate durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriumalkoholate dargestellt. Sie können auch aus Silbercyanurat und Alkyljodiden erhalten werden. Wendet man dabei das Alkyljodid im Überschuß an, und wird während der Reaktion stark erhitzt, dann entstehen neben dem Alkylcyanurat erhebliche Mengen Alkylisocyanurat.

Der eine von uns<sup>1)</sup> hat vor einigen Jahren gezeigt, daß bei der Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Xanthogensäure-Derivate eine Reaktion eintritt, welche als eine Anlagerung von Halogenalkyl und darauf folgende Abspaltung von Halogenalkyl gedeutet werden muß. Z. B. vollzieht sich die Einwirkung von Diphenylmethylbromid auf Xanthogenat-essigsäure auf folgende Weise:



Wir haben nun versucht, Isocyanurate durch Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Alkylcyanurate zu bilden, indem eine solche Umwandlung das erwähnte Entstehen von Isocyanuraten neben Cyanuraten erklären würde und analog mit der Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Xanthogenverbindungen interpretiert werden konnte. Es gelang wirklich, das Trimethylcyanurat durch Erhitzen mit Methyljodid in Trimethylisocyanurat zu verwandeln. Dagegen haben wir vergeblich versucht, das Trimethylcyanurat mit Äthyljodid in Triäthylisocyanurat oder das Triäthylcyanurat mit Methyljodid in Trimethylisocyanurat zu verwandeln. Auch Versuche, bei welchen Bromessigsäure und  $\beta$ -Jodpropionsäure als Halogenverbindungen be-

<sup>1)</sup> Biilmann, A. 364, 314 [1909].

nutzt wurden, gaben keine Reaktionsprodukte, deren Formel aus den Analysen gedeutet werden konnte. Es darf jedoch hier nicht vergessen werden, daß die Körper, welche als Zwischenprodukte zwischen dem Tricyanurat mit einem Alkyl und dem Triisocyanurat mit einem anderen Alkyl entstehen können, so zahlreich sind, daß man nur in günstigen Fällen faßbare Ergebnisse erwarten kann. Bemerkt sei jedoch, daß z. B. bei der Einwirkung von  $\beta$ -Jodpropionsäure auf Trimethylisocyanurat beträchtliche Mengen Methyljodid isoliert wurden. Daneben konnte aber Acrylsäure nachgewiesen werden, und andere Reaktionen als die gesuchten sind somit hier eingetreten.

Es gelang jedoch, eine Umwandlung von einem Cyanurat mit einem Alkyl in ein Isocyanurat mit einem anderen Alkyl durchzuführen, und zwar indem das Trimethylcyanurat durch Erhitzen mit Benzylbromid in das Tribenzylisocyanurat verwandelt wurde. Da das normale Tribenzylcyanurat, soweit uns bekannt, bisher nicht dargestellt war, haben wir auch diese Verbindung dargestellt, um ihre Existenz nachzuweisen, und dann in die isomere Isoverbindung durch Erhitzen mit Benzylbromid umgelagert.

Es ist somit bewiesen, daß Alkylcyanurate durch Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen in Alkylisocyanurate verwandelt werden können, und zwar indem das Alkyl der Halogenverbindung am Stickstoff im Isocyanurat gebunden wird, und indem das am Sauerstoff im Cyanurat gebundene Alkyl verdrängt wird. Es scheint angemessen, diese Reaktion, die wichtige Verhältnisse bei der Bildung von Cyanuraten und Isocyanuraten erklärt, als eine Anlagerung von Halogenalkyl am Stickstoffatome des Cyanurats und eine darauffolgende Vereinigung und Abspaltung des Halogens und des an Sauerstoff gebundenen Alkyls zu deuten.

#### Umwandlung von Trimethylcyanurat in Trimethylisocyanurat.

Das Trimethylcyanurat wurde aus Cyanurchlorid und Natriummethylat dargestellt. Den für die Herstellung des Cyanurchlorids nötigen wasserfreien Cyanwasserstoff stellten wir dar durch Zutropfen von verdünnter Schwefelsäure zu festem Kaliumcyanid; wir sahen später, daß ein solches Verfahren schon von Wade und Panting<sup>1)</sup> beschrieben worden ist, und haben dann auch nach den Angaben dieser Verfasser gearbeitet und dabei vorzügliche Ausbeuten erhalten. Man erhält leicht 70–80% der berechneten Menge Cyanwasserstoff. Hinsichtlich Einzelheiten können wir deshalb uns auf einen Hinweis zu der zitierten Abhandlung beschränken, indem wir hinzufügen, daß wir dieses Verfahren besser als andere uns bekannte gefunden haben.

<sup>1)</sup> Soc. 73, 256 [1898].

Das nach den Angaben von Hofmann<sup>1)</sup> dargestellte Trimethylcyanurat war rein und schmolz bei 134—135°; der Schmelzpunkt wird zu 135° angegeben. Die Umwandlung in Trimethylisocyanurat geschah auf folgende Weise: 2 g Trimethylcyanurat wurden mit 5 ccm frisch destilliertem Methyljodid 21 Stunden lang im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurde der Inhalt in eine Schale entleert und das Methyljodid auf dem Wasserbade verjagt. Der Rückstand fing bei 160° an zu schmelzen und war bei 170° vollständig geschmolzen. Zur Reinigung wurde er aus 15 ccm heißem Wasser krystallisiert; so wurden 1.2 g vom Schmp. 176—177° erhalten. Der Schmelzpunkt des Isocyanurats wird zu 176° angegeben. Daß der Körper Trimethylisocyanurat war, wurde durch Analyse nach Trocknen über Phosphorpentoxyd bestätigt.

0.1388 g Sbst.: 0.2146 g CO<sub>2</sub>, 0.0657 g H<sub>2</sub>O. — 0.2090 g Sbst. entsprachen (nach Kjeldahl) 17.55 ccm 0.2070-n. Säure.

(CH<sub>3</sub>.N:CO)<sub>3</sub>. Ber. C 42.09, H 5.30, N 24.56.

Gef. » 42.15, » 5.29, » 24.33.

Der hohe Schmelzpunkt des Eindampfrückstandes, der ja die ganze Menge nichtflüchtiger Reaktionsprodukte enthält, und die gute Ausbeute an reiner Substanz zeigt uns, daß die Umlagerung annähernd vollständig sein muß.

#### Umwandlung von Trimethylcyanurat in Tribenzylisocyanurat.

Während, wie gesagt, die erfolglosen Versuche einer Umwandlung von Cyanurat in Isocyanurat unter Umtausch von einem Alkyl mit einem anderen nicht beschrieben werden sollen, werden wir die Umwandlung von Trimethylcyanurat in Tribenzylisocyanurat näher beschreiben.

3.3 g Trimethylcyanurat wurden mit 12 g Benzylbromid 2¼ Stunden mit Rückflußkühler gekocht. Das gebildete Methyljodid war wahrscheinlich nach und nach verdampft. Das überschüssige Benzylbromid wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde erst mit 25 ccm Wasser ausgekocht; hierbei löste sich jedoch nur wenig auf. Nach Trocknen im Exsiccator wurde der Rest, welcher ca. 5 g wog, fein pulverisiert und dann mit 50 ccm absoluten Alkohol gekocht, auf 0° gekühlt, filtriert und mit Alkohol gewaschen. Der Körper wurde dann mit 250 ccm siedendem, absolutem Alkohol in fünf Anteilen gekocht und löste sich dann auf. Beim Erkalten krystallisierten 2.2 g aus. Der Schmelzpunkt war 150—151°. Der Körper wurde weiter gereinigt durch Auflösung in ca. 80 Tln. heißen absoluten Alkohols, Entfärben mit Knochenkohle und Krystallisation aus der filtrierten

<sup>1)</sup> B. 19, 2063 [1886].

Lösung. Der Verlust bei dieser Reinigung war ca. 30% der ursprünglichen Menge. ♦

Der Schmelzpunkt war 157°; diesen Schmelzpunkt fand auch Letts<sup>1)</sup>, während Hantzsch und Bauer<sup>2)</sup> 165° angeben. Wir haben dann den Körper durch quantitative Analyse als Tribenzyl-isocyanurat identifiziert, indem wir den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt haben.

0.1870 g Sbst. entsprachen 6.97 ccm 0.2-n. Säure.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.N:CO). Ber. N 10.52. Gef. N 10.43.

#### Darstellung und isomere Umlagerung des Tribenzylcyanurats.

Das normale Tribenzylcyanurat, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CN)<sub>3</sub>, scheint bisher nicht dargestellt zu sein. Die Verbindung, welche in Beilsteins Handbuch unter Tribenzylcyanurat beschrieben wird, ist das oben erwähnte Isocyanurat. Indem der Nachweis der Existenz eines normalen Tribenzylcyanurats für die Auffassung der Art der Reaktion bei der Umwandlung von normalem Trimethylcyanurat in Tribenzylisocyanurat von Wichtigkeit war, weil man bei Nichtexistenz eines normalen Tribenzylcyanurats die eben beschriebene Umwandlung auf die Unbeständigkeit eines normalen Cyanurats vielleicht zurückführen konnte, haben wir das normale Tribenzylcyanurat durch Einwirkung von Natriumbenzylat auf Cyanurchlorid dargestellt.

55 g mit metallischem Calcium getrockneten, frisch destillierten Benzylalkohols wurden mit 16 g Natrium versetzt. Die Mischung wurde am Rückflußkühler erhitzt. Das Natrium wurde nach und nach in Alkoholat verwandelt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumbenzylats in Benzylalkohol blieb jedoch ein Teil des Alkoholats ungelöst. Nach dem Erkalten wurde mit 42 g Cyanurchlorid versetzt und die Mischung mit Calciumchloridrohr abgesperrt, über Nacht stehen gelassen. Dann wurde die Hauptmenge des Benzylalkohols bei einer 115° nicht übersteigenden Temperatur im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert, der Ätherauszug verdampft und der halb krystallisierte Rest auf einer Tonplatte getrocknet. Ausbeute 2.2 g.

Durch Krystallisation aus absolutem Alkohol wurden 1.7 g mit dem Schmp. 102–103° erhalten. Dieses Präparat wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert.

0.1951 g Sbst.: 0.525 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst. entsprachen (nach Kjeldahl) 5.65 ccm 0.2-n. Säure.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.O.CN)<sub>3</sub>. Ber. C 72.13, H 5.31, N 10.52.

Gef. » 71.64, » 5.31, » 10.34.

<sup>1)</sup> B. 5, 93 [1872].

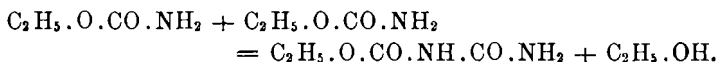
<sup>2)</sup> B. 38, 1009 [1905].

Die Umlagerung des Tribenzylcyanurats in Tribenzylisocyanurat wurde auf folgende Weise ausgeführt:

0.5 g normales Cyanurat und 1.4 g Benzylbromid wurden im Einschmelzrohr in einem Glycerinbade 2 Stunden lang auf 150–200° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann in 75 mm heißem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisierten 0.28 g aus. Der Schmelzpunkt war 156°.

### III. Umwandlung von Urethanen in Allophansäureester.

Vor vielen Jahren haben Conrad und Salomon<sup>1)</sup> ohne Erfolg die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf gewöhnliches Äthylurethan studiert. Der eine von uns hat später gleichfalls diese Reaktion bearbeitet<sup>2)</sup>. Es wäre möglich, daß das Urethan als Amid mit Phosphorpentoxyd reagierte und so das bisher vergeblich gesuchte Äthylcyanat ( $C_2H_5.OCN$ ) bildete. Dieses geschah jedoch nicht; auch das Triäthylcyanurat wurde nicht gebildet. Wir haben jetzt wiederum die Reaktion untersucht, und es gelang uns nachzuweisen, daß das Reaktionsprodukt allophansaures Äthyl ist, welches auf diese Weise leicht dargestellt werden kann. Die Reaktion ist dann ganz einfach:



Der Alkohol verbindet sich mit dem Phosphorpentoxyd, indem ein Ester gebildet wird.

#### Allophansaures Äthyl.

Die Darstellung des allophansauren Äthyls geschieht dann auf folgende Weise:

44.5 g Urethan werden mit 36 g Phosphorpentoxyd innig gemischt. Die Mischung wird eine Stunde in einem Kolben auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit 100 ccm Eiswasser und dann mit 150 ccm Wasser verseift. Nach dem Erhitzen bis zur Siedehitze, wobei fast alles sich auflöst, wird heiß filtriert. Die Lösung scheidet beim Erkalten ein Rohprodukt aus, welches an der Pumpe filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Ausbeute an lufttrocknem Präparat vom Schmp. 187° 19 g; ber. 33 g. Das Rohprodukt wurde durch Krystallisation aus 325 ccm siedendem Wasser gereinigt.

Dabei wurden 17 g vom Schmp. 192–193° erhalten. Die Mutterlauge schied beim Stehen noch 1 g vom Schmp. 190° aus. Der Schmelzpunkt wird zu 191° angegeben.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 10, 34 [1874].

<sup>2)</sup> Biilmann, Studier over organiske Svovlforbindelser, S. 86. (Diss., Kopenhagen 1904.)

0.1814 g Sbst. (über  $P_2O_5$  getrocknet): 0.2432 g  $CO_2$ , 0.0997 g  $H_2O$ . — 0.3095 g Sbst. (nach Kjeldahl) entsprachen 23.43 ccm 0.2-n. Säure.

$C_4H_8O_3N_2$ . Ber. C 36.35, H 6.10, N 21.21.

Gef. » 36.57, » 6.15, » 21.19.

#### Allophansaures Methyl.

Auf entsprechende Weise haben wir aus carbaminsaurem Methyl und Phosphorpentoxyd das allophansaure Methyl dargestellt.

Eine Mischung von 18.75 g carbaminsaurem Methyl und 18 g Phosphor-pentoxyd wurde zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, mit 100 ccm Eiswasser und 100 ccm Wasser versetzt, aufgekocht und filtriert. Beim Erkalten fielen 9 g aus, berechnet 14.75 g. Der Körper schmolz unter Zersetzung bei 216–218°. Für die Analyse wurde das Präparat aus heißem Wasser kristallisiert und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.2005 g Sbst.: 0.1252 g  $CO_2$ , 0.0931 g  $H_2O$ . — 0.4525 g Sbst. entsprachen 39.09 ccm 0.2070-n. Säure.

$C_3H_6O_3N_2$ . Ber. C 30.49, H 5.12, N 23.72.

Gef. » 30.63, » 5.19, » 23.75.

Wir haben untersucht, ob eine Mischung von Äthylbenzoat und Benzamid analog durch Einwirkung von Phosphor-pentoxyd Benzimid bilde. Diese Verbindung konnte jedoch im Reaktionsprodukt nicht nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt schien Benzonitril zu sein.

#### Dithio-allophansaures Äthyl.

Conrad und Salomon<sup>1)</sup> haben die Einwirkung von Phosphor-pentoxyd auf Thiolurethan,  $C_2H_5.S.CO.NH_2$ , untersucht und gefunden, daß diese Verbindung dabei analog mit anderen Amiden reagiert, indem Wasser abgespalten und Äthylrhodanid gebildet wird. Wir haben jetzt die Einwirkung von Phosphor-pentoxyd auf das isomere Xanthogenamid untersucht. Wegen seiner Konstitution,  $C_2H_5.O.CS.NH_2$ , schien eine Wasserabsplaltung hier ausgeschlossen, und man konnte somit erwarten, daß die Bildung von Dithio-allophansäure-äthylester glatt verlaufen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Ausbeute an dithioallophansaurem Äthyl ist nur gering und nebenher wird Äthylrhodanid gebildet. Die Bildung des Äthylrhodanids haben schon Conrad und Salomon (l. c.) nachgewiesen. Seine nicht zu erwartende Bildung aus Xanthogenamid wird unten erklärt.

Wird eine Mischung von 10.9 g Xanthogenamid und 8 g Phosphor-pentoxyd auf dem Wasserbade erhitzt, dann tritt erst bei 70–80° Reaktion ein, und zwar so heftig, daß mit Eiswasser gekühlt werden muß. Trotzdem steigt die Temperatur des Gemisches rasch bis ca. 120°. Wir haben versucht, die

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 10, 34 [1874].

Heftigkeit der Reaktion zu mäßigen durch portionsweise Zugabe von Phosphorpentoxyd und durch Anwendung von Lösungsmitteln, aber ohne präparativen Erfolg. Das Reaktionsprodukt war eine halbflüssige Masse.

Durch Destillation im Vakuum wurde ein Öl erhalten, welches nach Verseifen mit Kaliumsulfhydrat Rhodanreaktion gab und somit als Äthylrhodanid angesehen werden kann. Der Destillationsrest wurde mit Äther gewaschen und der Rückstand (2 g) aus 50 g Wasser krystallisiert. Dabei wurde ein weißer, krystallinischer Körper erhalten, der bei 170° schmolz (der Schmelzpunkt wird zu 170—175° angegeben) und nach der Analyse dithio-allophansaures Äthyl,  $C_2H_5O.CS.NH.CS.NH_2$ , war.

0.1978 g Sbst.: 0.2125 g  $CO_2$ , 0.0922 g  $H_2O$ .

$C_4H_8ON_2S_2$ . Ber. C 29.24, H 4.92.

Gef. » 29.30, » 5.21.

Die Bildung von Äthylrhodanid setzt eine Umlagerung von Xanthogenamid in Thiolurethan voraus. Diese Umlagerung, welche z. B. mit Äthyljodid leicht bewirkt werden kann, tritt unter den vorliegenden Versuchsbedingungen ein. Der Waschäther gab nämlich beim Verdunsten einen Rückstand, und beim Erhitzen auf dem Wasserbade in einem zugedeckten Becher gab dieser Rückstand ein schönes Sublimat, welches das charakteristische Aussehen des Thiolurethans hatte und wie dieses bei ca. 108° schmolz.

Wegen des furchtbaren Geruches des Reaktionsproduktes haben wir auf die weitere Untersuchung der Reaktion verzichtet.

#### Einwirkung von Äthyljodid auf Äthylnitrit.

In der Hoffnung, auf entsprechende Weise wie bei den Versuchen mit den Cyanuraten, das Äthylnitrit in Nitroäthan zu verwandeln und dadurch die gleichzeitige Bildung von Äthylnitrit und Nitroäthan bei der Reaktion zwischen Silbernitrit und Äthyljodid zu erklären, haben wir auch reines Äthylnitrit mit reinem Äthyljodid 48 Stunden lang im Einschmelzrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Nach völligem Erkalten wurde das Rohr, dessen Inhalt braun war, in einen Zylinder mit Eiswasser gestellt und die Spitze mit dem Diamant geritzt. Beim Abbrechen der Spitze trat eine relativ heftige Explosion ein, der Rohrinhalt wurde herumgeschleudert, und ob schon das Rohr in ein Tuch gewickelt war, wurde der Zylinder zerschmettert. Wir teilen dieses mit wegen der Gefährlichkeit des Versuches.