

Verseifung des Phosphon-ameisensäure-esters.

Dieser Ester (Sdp._{12.5} 135.25°), der leicht durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-ester auf den Äthylester der phosphorigen Säure erhältlich ist, spaltet bei seiner Verseifung mit $\frac{1}{10}$ -*n*. NaOH in der Kälte nur eine Estergruppe ab. Dagegen werden bei 3–4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 100–120°, wie unsere Versuche mit A. Dunin zeigten, alle Gruppen verseift, so daß nach mehrfachem Eindampfen des Produktes mit Wasser eine sirupöse Flüssigkeit hinterbleibt, welche keine organischen Stoffe enthält und sich durch ihre Reaktionen als phosphorige Säure erweist. Unsere Ergebnisse stimmen demnach im allgemeinen mit denen Nyléns überein.

Als diese Abhandlung bereits abgefaßt war, erschien in diesen Berichten (59, 1119 [1926]) eine zweite Mitteilung von P. Nylén, in welcher er ausführlich die Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters und auch der freien β -Phosphon-propion- und γ -Phosphon-*n*-buttersäure beschreibt. Angesichts der bedeutenden Abweichungen unserer Ergebnisse von denen P. Nyléns hinsichtlich der physikalischen Konstanten sowohl des β -Phosphon-propionsäure-esters, als auch der Säure selbst, sollen in unserem Laboratorium abermals Versuche zur Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters angestellt werden.

Kasan, Staatsuniversität, Laborat. für organ. Chemie, 24. November 1926.

55. K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, II.: Umsetzungen des Methylisocyanates unter dem Einfluß von Triäthylphosphin.

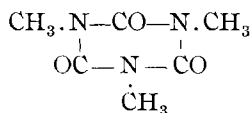
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1926.)

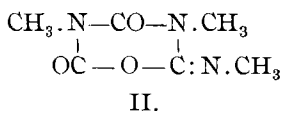
Methylisocyanat, über dessen einfache Gewinnung der eine von uns¹⁾ vor einiger Zeit berichtete, polymerisiert sich leicht zum Trimethylisocyanurat (I). Diese normale Polymerisation läßt sich zwar durch Destillation im Hochvakuum und Fernhalten von Luft, Licht und Feuchtigkeit monatelang verzögern, aber schließlich nicht vermeiden. Obgleich also ein großes Energie-Gefälle zu dieser Umsetzung zwingt, läßt sich die Polymerisation fast vollständig in einem anderen Sinne lenken, wenn man zum Methylisocyanat etwas Triäthylphosphin gibt. Es setzt dann eine anomale Polymerisation ein, die zu einem ganz anderen Polymeren (II) führt. Arbeitet man unter gewöhnlichen Bedingungen, so erhält man daneben noch eine Verbindung aus 2 Mol. Methylisocyanat und 1 Mol. Kohlendioxyd, das aus Zersetzungsprodukten oder aus der Luft stammt. Da daneben noch Trimethylisocyanurat gebildet wird, so war es anfangs schwer, das Gemisch zu entwirren. A. W. v. Hofmann²⁾, der vor über 50 Jahren schon einmal denselben Versuch machte, hielt es sogar für einheitlich, zumal es nach seiner Angabe bei 98° anscheinend scharf schmolz, während wir zwischen 95° und 105° wechselnde Schmelzpunkte fanden.

¹⁾ K. H. Slotta und L. Lorenz, B. 58, 1320 [1925].

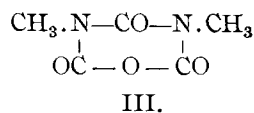
²⁾ A. W. v. Hofmann, B. 3, 765 [1870].



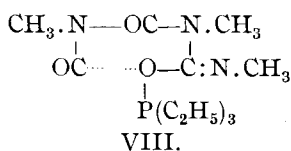
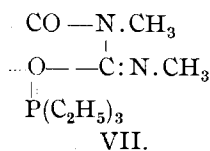
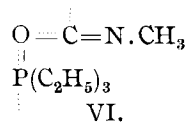
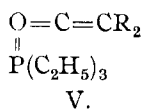
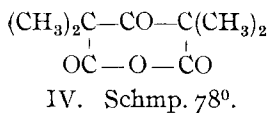
I. Schmp. 175°.



Schmp. 114°.



Subl. 255–258°.



Daß gerade unter der Wirkung von Triäthylphosphin aus Methylisocyanat bzw. aus Methylisocyanat und Kohlendioxyd diese beiden merkwürdigen Stoffe entstehen, die zu den sonst unbekannten 1.3.5-Oxdiazinen gehören, erscheint folgendermaßen erklärlich: Der Phosphor im Triäthylphosphin ist koordinativ ungesättigt. Er verbindet sich lose mit dem Sauerstoff eines Kohlendioxyd- oder Methylisocyanat-Moleküls, und es entstehen so zuerst Anlagerungsprodukte (VI), die man an Farbänderungen beobachten kann. Das Polymerisations-Gemisch färbt sich nämlich bei sehr tiefer Temperatur deutlich rot, und die Farbe verschwindet mit dem Fortschreiten der Reaktion mehr und mehr. Nun geben auch Ketene mit Triäthylphosphin gelb bis rot gefärbte Anlagerungsverbindungen, für die H. Staudinger und J. Meyer³⁾ auch eine ähnliche Formulierung (V) in Erwägung ziehen. Während aber diese Keten-Anlagerungsprodukte beständigere Stoffe sind, ist das Anlagerungsprodukt von Triäthylphosphin an Methylisocyanat oder Kohlendioxyd höchst unbeständig. Die Versuche von A. Hantzsch und H. Hibbert⁴⁾ zur Gewinnung des letzteren führten deshalb nicht zum Ziel. Denn dadurch, daß das Sauerstoff-Atom durch den Phosphor beansprucht wird, lockern sich seine Beziehungen zum Kohlenstoff-Atom, und dieses bekommt Bindungskräfte frei. Nichts ist natürlicher, als daß der Kohlenstoff als positiver Partner diese gegen ein negatives, auch koordinativ ungesättigtes Stickstoff-Atom einer der vorhandenen Methylisocyanat-Molekeln geltend macht (VII). Daß sich bei dieser das Spiel wiederholt, und daß die letzte herangeholte Isocyanat-Molekel den Ring schließt (VIII), weil räumliche Gründe die Bildung von Sechsringen begünstigen, das ist nicht überraschend. Das Triäthylphosphin wird nun abgespalten, denn der Sauerstoff ist jetzt Ringatom und voll beansprucht (II bzw. III).

Ob man das Triäthylphosphin bei der Reaktion als Katalysator ansieht oder nicht, das hängt von der Auffassung des Begriffs Katalysator ab. Sicher ist, daß gewisse Mengen Triäthylphosphin zunächst vorhanden sein müssen, um die Reaktion überhaupt einzuleiten, und daß es der einzig nach unseren

³⁾ H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. chim. Acta* **2**, 612 [1919].

⁴⁾ A. Hantzsch und H. Hibbert, *B.* **40**, 1511 [1907].

Versuchen wirksame Stoff ist. Aluminiumchlorid, Phosphortrichlorid, Thionylchlorid und auch Triäthylamin waren sogar bei Zimmer-Temperatur unwirksam. Daß Triäthylamin sonst ganz ähnliche Wirkung besitzt, ist nach der entwickelten Theorie anzunehmen und durch die Versuche H. Staudingers⁵⁾ bewiesen, der damit aus Dimethylketen und Kohlendioxyd einen dem unsrigen ganz ähnlichen Stoff (IV) erhalten hat. Triäthylarsin bewirkte erst nach 3 Tagen Polymerisation, die aber nur Trimethylisocyanurat lieferte. Daß eine Belastung mit größeren Gruppen im Phosphin nicht etwa eine beständige Anlagerungsverbindung an Methylisocyanat ergab, sondern die Wirksamkeit des Phosphins verhinderte, zeigten Versuche mit Hexamethyl-triamino-triphenylphosphin⁶⁾.

Anfangs erhielten wir stets neben dem anomalen Polymerisationsprodukt (II) und der Verbindung aus Methylisocyanat mit Kohlendioxyd (III) noch sehr viel Trimethylisocyanurat (I). Allmählich lernten wir aber, durch Verdünnung mit Äther und Temperatur-Erniedrigung bzw. künstlichen Zusatz von Kohlendioxyd die gewünschten Stoffe in Ausbeuten von 60–70% d. Th. darzustellen. Dadurch sind sie in solcher Menge zugänglich geworden, daß ihre Konstitution in jeder Richtung sichergestellt werden konnte. Leider erwies sich die Ausbeute an Methylisocyanat bei vielen Reihen-Versuchen als nicht so hoch wie sie früher angegeben worden ist; auch die Darstellung größerer Mengen Triäthylphosphin aus billigem Ausgangsmaterial war zuerst schwierig.

Der Beweis für die Konstitution des anomalen Polymerisationsproduktes aus Methylisocyanat als ein 3,5-Dimethyl-2-methylimino-4,6-diketo-1,3,5-oxdiazin (II) war deshalb schwierig, weil es sich bei längerem Kochen, besonders in höher siedenden Lösungsmitteln, unter Wanderung der Methyliminogruppe in den Kern in Trimethylisocyanurat (I) umlagert. Mit Wasser liefert es sofort ω,ms,ω' -Trimethylbiuret und Kohlensäure. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine nicht ganz trockne Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde die Methyliminogruppe abgespalten und das 3,5-Dimethyl-2,4,6-diketo-1,3,5-oxdiazin (III) gebildet.

Dieses, das bequemer durch Auflösen von festem Kohlendioxyd bei -80° in dem Gemisch von Methylisocyanat und Triäthylphosphin gewonnen wird, zerfällt beim Kochen mit Wasser oder noch schneller mit Alkalien in *symm.* Dimethyl-harnstoff und 2 Mol. Kohlendioxyd. Wenn man den Stoff als Anhydrid eines *symm.* Dicarboxyl-harnstoffs auffaßt, so ist es verständlich, daß bei der Hydrolyse die unbeständige Säure entsteht, die 2 Mol. Kohlendioxyd verliert. Wir versuchten, durch vorsichtige Verseifung in alkoholischer Lösung den Ester dieser Dicarbonsäure zu erhalten. Dabei wird aber 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten und nur das andere Carboxyl verestert: Man erhält Dimethyl-allophansäure-methyl- oder -äthylester. Ähnlich verläuft die Einwirkung alkoholischer Ammoniak- und Amin-Lösungen. Das eine Carboxyl geht verloren, und das andere wird zur Carbamidgruppe: Es entstehen Dimethylbiurete, die endständig nicht oder noch durch Alkyle substituiert sein können. Gerade sie darzustellen, ist auf anderem Wege noch nicht geglückt⁷⁾, so daß dieser einfache Weg

⁵⁾ H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **8**, 306 [1925].

⁶⁾ Dissertat. H. Friedrich, Breslau 1924.

⁷⁾ H. Biltz und A. Jeltsch, *B.* **56**, 1923 [1923].

präparative Bedeutung besitzt. Alkoholische Anilin-Lösung wirkt lediglich als mildes Veresterungsmittel; es entsteht nicht Dimethyl-phenylbiuret, sondern schließlich nach langem Kochen Dimethyl-allophansäure-äthylester.

Aus Kohlenoxysulfid und Methylisocyanat gelang es nicht, mit Triäthylphosphin den entsprechenden Thio-Ringkörper zu erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Methylisocyanat.

Es hat sich herausgestellt, daß gegenüber der früher angegebenen Vorschrift¹⁾ besser statt 10 g wasser-freiem Natriumcarbonat 30 g feingemahlenes Calciumoxyd zugesetzt wird. Es empfiehlt sich auch, bis zum Einsetzen der Reaktion vorsichtig mit freier Flamme zu erhitzen. Der Kühler kann weggelassen werden, da er nur Anlaß zur Bildung von Polymerisationsprodukten bietet. Die Dämpfe werden einfach durch einen gebogenen Vorstoß in durch Eis-Kochsalz gekühlte Vorlagen geleitet. In der Vorlage sammelt sich dann eine dicke, rotbraune Flüssigkeit an, aus der das gebildete Methylisocyanat durch Erhitzen im Wasserbade abdestilliert wird. Da in dem technischen Kaliumcyanat Kaliumchlorid vorhanden ist, so enthält dieses einmal destillierte Rohprodukt noch größere Mengen Methylchlorid und etwas Dimethyläther. Es ist aber für die weitere Verwendung genügend rein, und da wir nach verschiedenen weiteren Destillationsversuchen sicher waren, daß es zu $\frac{2}{3}$ aus reinem Methylisocyanat besteht, haben wir mit diesem Präparat unbedenklich gearbeitet; alle Mengen-Angaben bei Methylisocyanat sind rechnerisch auf reinen Stoff bezogen.

Trotz vieler Reinigungen haben wir den in der Literatur oft angegebenen Siedepunkt von 42–43° (G. Schroeter⁸⁾) oder 43–45° (A. Gautier⁹⁾) oder 40° (P. Lemoult¹⁰⁾) nicht bestätigen können. Unser 3-mal destilliertes Methylisocyanat siedete scharf bei 37.4–37.8°. Seine Empfindlichkeit gegen Wasser ist auch lange nicht so groß wie bisher angenommen wurde¹¹⁾. Man kann es längere Zeit mit Eiswasser in Berührung lassen, ohne daß wesentliche Zersetzung eintritt.

Darstellung von Triäthylphosphin.

Nach der Vorschrift von H. Hibbert¹²⁾ wurden aus 220 g Äthylbromid durch Grignardieren und Umsetzen mit 70 g Phosphortribromid 13 g Triäthylphosphin, d. h. 48% d. Th., erhalten. Da Hibbert das Triäthylphosphin nur als Schwefelkohlenstoff-Verbindung isoliert hat, sei unsere Aufarbeitung angeführt.

Das übergegangene Destillat wurde 2-mal mit etwa 30 ccm halbkonz. Salzsäure durchgeschüttelt, und die wäßrigen Schichten vereinigt. Durch Aufkochen wurde der noch im Wasser gelöste Äther entfernt, mit Eis-Kochsalz gekühlt und mit 50-proz., durch ein gewöhnliches Filter abgesaugter Kalilauge stark alkalisch gemacht. Das gebildete Triäthylphosphin schied sich als ölige Schicht oben ab, die nach der Trennung im Scheidetrichter mit Stangen-Ätzkali getrocknet wurde. Nach Destillation im Wasserstoff-Strom wurde die angegebene Ausbeute erhalten. Sdp. 127°.

⁸⁾ G. Schroeter, B. **42**, 3357 [1909]. ⁹⁾ A. Gautier, A. **149**, 313 [1869].

¹⁰⁾ P. Lemoult, Ann. Chim. Phys. [7] **16**, 352 [1899].

¹¹⁾ L. Gattermann und G. Schmidt, A. **244**, 35 [1888].

¹²⁾ H. Hibbert, B. **39**, 161 [1906].

3.5-Dimethyl-2-methylimino-4.6-diketo-1.3.5-oxdiazin (II).

Darstellung: 24 g Methylisocyanat wurden mit 40 ccm absol. Äther versetzt und durch eine gute Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Auf Zusatz von 2 g Triäthylphosphin schieden sich bald weiße Krystalle ab; schon nach 1 Stde. war fast alles polymerisiert. Am nächsten Tage wurde abgesaugt und das feste weiße Produkt in 200 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Das dabei ungelöst bleibende 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin (III) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Eis-Kochsalz gekühlt, wobei sich ungefähr 20 g der beiden Polymerisationsprodukte wieder ausschieden. Der Rest konnte durch Einengen im Vakuum gewonnen werden. Durch Aufnehmen des so erhaltenen Gemisches von normalem und anomalem Polymerisationsprodukt in heißem Benzol und Abkühlen der Lösung konnte das Trimethylisocyanurat (I) in einer ungefähren Menge von 6 g ausgeschieden werden.

Wurde die Mutterlauge davon im Vakuum eingengt, so krystallisierte der noch ziemlich unreine Stoff II aus. Er wurde mehrmals aus Ligroin, Ber. und Alkohol umkrystallisiert und so analysenrein erhalten. Ausbeute 17 g, d. h. 70% d. Th. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, am leichtesten in Chloroform. Daraus Rhomboeder oder Prismen mit schräger Endigung. Schmp. 114–115° (unscharf).

0.1526 g Sbst.: 0.2377 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 27.2 ccm N (21°, 757 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1006 g Sbst. in 20.015 g Benzol: $\Delta = 0.15^\circ$.

C₆H₉O₃N₃. Ber. C 42.1, H 5.3, N 24.5, M.-G. 171. Gef. C 42.5, H 5.6, N 24.4, M.-G. 170.9.

Umsetzungen: Beim Kochen mit Wasser lieferte der Stoff quantitativ ω,ms,ω' -Trimethyl-biuret vom Schmp. 126°. Ein nach E. Fischer¹³⁾ hergestelltes Vergleichspräparat ergab vollkommene Übereinstimmung und keine Schmelzpunkts-Depression. Beim längeren Kochen, besonders in höher siedenden Lösungsmitteln, tritt Umlagerung zum Trimethylisocyanurat ein. Als in seine Lösung in Tetrachlorkohlenstoff feuchtes Salzsäuregas eingeleitet wurde, fiel ein weißes, schmieriges Produkt aus, das nach Krystallisation aus Alkohol bei 255° sublimierte. Es war identisch mit dem bei der Polymerisation als Nebenprodukt erhaltenen 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin (III). Die Ausbeute war schlecht (ungefähr 15%); denn der größte Teil war unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs in Trimethylcyanursäure-ester umgelagert worden.

3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin (III).

Darstellung: 12 g Methylisocyanat wurden mit 20 ccm absol. Äther gemischt, auf –80° abgekühlt und etwa 8–10 g festes Kohlendioxyd darin aufgelöst. Darauf wurde die Mischung mit 1.5 g Triäthylphosphin versetzt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Dabei stieg im Weinhold-Becher die Temperatur von –80° bis auf Zimmer-Temperatur. Der Kolbeninhalt, der am andern Morgen zu einer weißen Krystallmasse erstarrt war, wurde zur Entfernung des Triäthylphosphins mit Äther ausgezogen und mit 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, wobei alle Verunreinigungen in Lösung gingen. Der ungelöste Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 10 g, d. h. 60% d. Th. Der Rest sind

¹³⁾ E. Fischer, B. **31**, 3273 [1898].

Polymerisationsprodukte des Methylisocyanats. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, Aceton, sehr schwer in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff. Am leichtesten in Eisessig und Xylol. Aus Alkohol rhomboedrische Blättchen von starker Lichtbrechung. Sublimationspunkt $255-258^{\circ}$ (k. Th.).

0.1455 g Sbst.: 0.2043 g CO_2 , 0.0533 g H_2O . — 0.1002 g Sbst.: 15.6 ccm N (18° , 744 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1006 g Sbst. in 19.55 g Naphthalin: $\Delta = 0.22^{\circ}$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 38.0, H 3.8, N 17.7, M.-G. 158. Gef. C 38.3, H 4.1, N 17.5, M.-G. 161.4.

Umsetzungen: Beim Kochen mit Wasser, schneller mit 0.1-n. Kalilauge, entsteht *symm.* Dimethyl-harnstoff vom Schmp. $99-102^{\circ}$.

Dimethyl-allophansäure-methylester, $(\text{CH}_3)\text{NH}.\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{COOCH}_3$.

8 g 3,5-Dimethyl-2,4,6-triketo-1,3,5-oxdiazin wurden mit einer Lösung von 1 g festem Ätzkali in 30 ccm absol. Methylalkohol durch Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gelöst. Darauf wurde der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und das verbleibende Öl mit Wasser versetzt. Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Chlorcalcium getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde im Säbelkolben bei Unterdruck 2-mal destilliert: Sdp.₁₅ $104-105^{\circ}$. Das erstarrende Destillat schmolz bei 47° . Ausbeute 6 g. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Wasser.

0.1126 g Sbst.: 0.1706 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — 0.0864 g Sbst.: 14.6 ccm N (21° , 754 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 41.1, H 6.8, N 19.2. Gef. C 41.3, H 7.15, N 19.0.

Dimethyl-allophansäure-äthylester, $(\text{CH}_3)\text{NH}.\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5$.

10 g 3,5-Dimethyl-2,4,6-triketo-1,3,5-oxdiazin wurden mit 50 ccm absol. Äthylalkohol und 1 g Ätzkali bis zur Lösung am Rückflußkühler gekocht. Nach ähnlicher Aufarbeitung wie beim Methylester wurde auch im Vakuum im Säbelkolben destilliert. Sdp.₁₀ $105-106^{\circ}$. Das erstarrte Destillat schmolz bei 31° (l. Th.). Ausbeute 8 g. Vierseitige Prismen mit gerader Endigung. In allen organischen Lösungsmitteln und Wasser sehr leicht löslich.

0.1127 g Sbst.: 0.1852 g CO_2 , 0.0780 g H_2O . — 0.0966 g Sbst.: 14.9 ccm N (18° , 752 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 45.0, H 7.5, N 17.5. Gef. C 44.8, H 7.8, N 17.6.

ω , *ms*-Dimethyl-biuret, $(\text{CH}_3)\text{NH}.\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{NH}_2$.

4 g 3,5-Dimethyl-2,4,6-triketo-1,3,5-oxdiazin wurden mit 30 ccm absol. Alkohol übergossen und Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Aus Alkohol zusammengewachsene Nadeln. Ausbeute 1.7 g. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser, weniger in Benzol, schwer in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Schmp. 149° .

0.1008 g Sbst.: 0.1369 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.0930 g Sbst.: 26.8 ccm N (21° , 738 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 36.7, H 6.9, N 32.0. Gef. C 37.0, H 7.4, N 31.7.

ω -Nitroso- ω , *ms*-dimethyl-biuret $(\text{CH}_3)\text{N}(\text{NO}).\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{NH}_2$.

3.5 g ω , *ms*-Dimethyl-biuret wurden in 25 ccm Methylalkohol gelöst, und die gleiche Menge Wasser hinzugefügt, in der 6 g Natriumnitrit gelöst waren. Es wurde mit Eiswasser gekühlt und mit verd. Schwefelsäure ganz schwach angesäuert. Als nach 2 Stdn. ein krystalliner Stoff auszufallen begann, wurden noch 2 g Natriumnitrit zu-

gefügt. Nach weiteren 2 Stdn. wurde abfiltriert, und das Filtrat mit Äther ausgezogen. Ausbeute 0.3 g. Über die Konstitution vergl. H. Biltz und A. Jeltsch¹⁴⁾. Schwach gelb gefärbte Krystalle von keiner deutlichen Krystallform. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Zur Analyse wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Zersetzungspunkt 101°.

0.0740 g Sbst.: 23.3 ccm N (20°, 750 mm, 23 proz. Lauge).

$C_4H_8O_3N_4$. Ber. N 35.0. Gef. N 35.1.

$\omega, m\delta$ -Dimethyl- ω' -äthyl-biuret, $(CH_3)NH.CO.N(CH_3).CO.NH(C_2H_5)$.

3 g 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin wurden mit 15 ccm alkohol. Äthylamin-Lösung übergossen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging sofort alles in Lösung; nach dem Wegdampfen des Alkohols hinterblieb ein Öl, das beim Erkalten krystallisierte. Ausbeute nach Umkrystallisieren aus Ligroin 2.5 g. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Ligroin, aus dem lange, büschelförmig zusammengewachsene Nadeln kommen. Schmp. 78° nach Trocknen bei 37.5° und 12 mm Druck.

0.1319 g Sbst.: 0.2173 g CO_2 , 0.0984 g H_2O . — 0.0950 g Sbst.: 22.4 ccm N (22.5°, 747 mm, 23-proz. Lauge).

$C_6H_{13}O_3N_3$. Ber. C 45.3, H 8.2, N 26.4. Gef. C 44.9, H 8.3, N 26.1.

56. K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, III.: Das Symmetrie-Prinzip bei der Bildung der Trimethyl-cyanursäure-ester.

(Eingegangen am 20. Dezember 1926.)

Ehe es gelang, die Stoffe, die bei der Polymerisation des Methylisocyanats durch Triäthylphosphin entstehen, theoretisch und praktisch aufzuklären, hielten wir es nicht für ausgeschlossen, daß in unserm Methylisocyanat etwas von dem unbekannten normalen Ester der Cyansäure vorhanden wäre. Er hätte sich unter dem Einfluß des Triäthylphosphins an der Polymerisation beteiligen, und wir hätten Stoffe erwarten können, die aus einer Methylcyanat- und zwei Methylisocyanat-(I) oder aus zwei Methylcyanat- und einer Methylisocyanat-Molekel (II) bestehen würden. Wir sind nach vielen Bemühungen aber zu der Erkenntnis gekommen, daß unser Methylisocyanat einheitlich ist, und daß der normale Ester, selbst wenn er vorhanden wäre, bei der Polymerisation keine Rolle spielt.



Als wir die teils am Stickstoff und teils am Sauerstoff methylierten Ringe auf anderem Wege aufzubauen versuchten, machten wir die Beobachtung, daß Reaktionen, die an sich zu diesen Stoffen führen müßten, unter dem Zwange eines gewissen Symmetrie-Prinzips entweder zu den durchgehend am Stickstoff oder durchgehend am Sauerstoff methylierten Cyanursäuren oder zu Gemischen von beiden führten. Auf die Bedeutung des Symmetrie-Prinzips ist seltener hingewiesen worden¹⁾ als etwa auf Ladungs- oder Koordi-

¹⁴⁾ H. Biltz und A. Jeltsch, B. 56, 1915 [1923].

¹⁾ W. Klemm, Dissertat., Breslau 1923, S. 25.