

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. Jeltsch<sup>14)</sup>. 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- $\omega'$ -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 worden<sup>1)</sup> als etwa auf Ladungs- oder Koordi-

<sup>14)</sup> H. Biltz und A. Jeltsch, B. 56, 1915 [1923].

<sup>1)</sup> W. Klemm, Dissertat., Breslau 1923, S. 25.

nations-Fragen. Trotzdem ist dieses Prinzip sowohl für die anorganische wie für die organische Chemie oft von grundlegender Wichtigkeit. Die Beständigkeit des Sulfat-Ions beruht zum großen Teil auf der Symmetrie, die durch die ganz gleichmäßige Stellung der 4 Sauerstoff-Atome am Schwefel gegeben ist. Das Symmetrie-Prinzip macht sich bei den konjugierten doppelten Bindungen ebenso geltend wie bei der Bildung von Benzol aus Acetylen. Gerade die Tatsache, daß in dem positiven Ion  $[(C_6H_4 \cdot R)_3C]^{+2}$  der Triphenylmethan-Farbstoffe die drei Addenden sich symmetrisch einzustellen versuchen und dadurch die Elektronen-Bahnen verzerrt werden, ist ja die wichtige Ursache der Farbigkeit dieser Stoffe. Das Streben nach Symmetrie sieht man in der organischen Chemie häufig, wenn auch selten so deutlich wie in den folgenden Versuchen.

Es ist bekannt und durch den Versuch von uns neu bestätigt, daß Diazomethan auf Cyanursäure unter Bildung des *N*-Trimethylesters wirkt. Man sollte also glauben, daß es gelingen würde, durch Einwirkung von Diazomethan auf Cyanursäure, die nur zweifach, und zwar am Sauerstoff methyliert ist, zu dem unsymmetrischen Trimethylester zu kommen, der außer den zwei am Sauerstoff sitzenden Methylen noch eins am Stickstoff trägt (II). Aber das Symmetrie-Prinzip bewirkt, daß auch das dritte Methyl an den Sauerstoff wandert.

Entsprechend ist der Verlauf, wenn man versucht, im Cyanurchlorid nur ein Chlor durch Methoxyl zu ersetzen, um dann das etwa entstandene *O*-Monomethyl-cyanursäure-dichlorid noch zweifach am Stickstoff zu methylieren. Läßt man aber auf das Cyanurchlorid genau nur 1 Mol. Natriumalkoholat einwirken, so erhält man neben viel unverändertem Cyanurchlorid nur den *O*-Trimethylester.

Legt man aber 2 Methylene am Stickstoff fest und versucht, das Hydroxyl zu methylieren, etwa indem man das Silbersalz der *N*-Dimethyl-cyanursäure mit Jodmethyl umsetzt, so entsteht nicht etwa der Ester, der zwei Methylene am Stickstoff und eins am Sauerstoff trägt (I), sondern der symmetrische *N*-Trimethylester. Bei dem Versuch, das Hydroxyl der *N*-Dimethyl-cyanursäure durch Thionyl- oder Phosphorpentachlorid zu chlorieren, um das Chlor dann mit Natriummethylat umzusetzen, war überhaupt keine Reaktion zu erzwingen.

Im Gemisch bilden sich nach unseren, sehr zahlreichen Versuchen die beiden vollständig am Sauerstoff und vollständig am Stickstoff methylierten Cyanursäure-ester, wenn man auf Silbercyanat und Silbercyanurat Jodmethyl bei tiefer Temperatur nach A. Hantzsch und H. Bauer<sup>2)</sup> einwirken läßt. Nach den beiden Autoren schien die Darstellung der unsymmetrischen Ester sichergestellt. Es ist natürlich möglich, daß wir die Versuchs-Bedingungen nicht trafen, obgleich wir die dort angegebene Vorschrift, die ja zu den gewünschten Stoffen führen soll, genauestens innehielten. Manchmal war gar keine Umsetzung eingetreten. Aber die wenigen Male, wo wir etwas Umsetzungsprodukt erhielten, schmolz es anfangs so unrein, daß wir hofften, die gesuchten Stoffe gefaßt zu haben. Aber nach sorgfältigster und vorsichtigster Reinigung erwies es sich als Gemisch der beiden symmetrischen Ester. Mit einer winzigen Menge Rohprodukt, die vielleicht noch

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, B. **54**, 2573 [1921].

<sup>3)</sup> A. Hantzsch und H. Bauer, B. **38**, 1007 [1905].

Methylisocyanat enthielt, erhielten wir einmal beim Eindampfen auf dem Wasserbade mit Salzsäure eine kleine Menge eines Stoffes vom ungefähren Schmelzpunkt  $230^{\circ}$ , der sich aber als Methyl-ammoniumchlorid erwies. Übrigens will J. Ponomarew<sup>4)</sup> aus Silbercyanurat und Jodmethyl auch ein Gemisch von viel *N*- und wenig *O*-Trimethylester erhalten haben. A. W. v. Hofmann<sup>5)</sup> fand selbst bei 6-tägigem Stehen der Ausgangsmaterialien bei gewöhnlicher Temperatur in unvollkommener Ausbeute nur Trimethylisocyanurat.

Das Symmetrie-Prinzip bewirkt also einen so starken Ausgleich der Kräfte im Molekül, daß es immer nur zur Bildung von symmetrischen Estern kommt.

### **Beschreibung der Versuche.**

#### *O*-Dimethyl-cyanursäure.

Darstellung: 15 g *O*-Trimethyl-cyanursäure-ester wurden mit einer Lösung von 7.5 g festem Ätznatron in 100 ccm Methylalkohol 1 Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich das Natriumsalz der *O*-Dimethyl-cyanursäure größtenteils aus. Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen im Vakuum noch etwas gewonnen werden. Das abfiltrierte Salz wurde in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Eisessig angesäuert. Beim Erkalten schied sich die *O*-Dimethyl-cyanursäure fast vollkommen wieder aus. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz sie scharf bei  $186^{\circ}$ . Die Ausbeute betrug 11 g, d. h. 85 % d. Th. Sie ist also erheblich besser als nach dem Verfahren von A. W. v. Hofmann<sup>6)</sup>, der ein weniger reines Präparat (Schmp.  $160-180^{\circ}$ ) in nur 30-proz. Ausbeute durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den *symm.* *O*-Trimethyl-cyanursäure-ester erhalten hatte.

Diazomethan wirkt lebhaft ein. Nach dem Aufarbeiten und Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wurde ein Präparat erhalten, das sich als *O*-Trimethyl-cyanursäure-ester erwies. Der Schmelzpunkt und die Umsetzung mit Salzsäure, wobei Cyanursäure entstand, die an ihrer Löslichkeit, der Unschmelzbarkeit und an dem charakteristischen Kupfersalze nachgewiesen wurde, erwiesen das eindeutig.

#### *N*-Dimethyl-cyanursäure.

Darstellung: In einem offenen Kolben wurden 20 g Monomethylharnstoff 5 Stdn. im Ölbad auf  $230^{\circ}$  erhitzt. Der beim Herausnehmen aus dem Bade sofort erstarrende Kolbeninhalt wurde in 75 ccm 2-n. wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung darauf mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallende *N*-Dimethyl-cyanursäure wurde auf Ton gestrichen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp.  $222^{\circ}$  (k. Th., scharf). Die Ausbeute von 6.5 g, d. h. 40–50 % d. Th., war etwas besser als die von A. W. v. Hofmann<sup>7)</sup>, der sie bei direkter Destillation aus der Retorte erhielt. Der Stoff ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und gibt mit Kupferammoniak-sulfat-Lösung einen amethystfarbenen Niederschlag, der beim Kochen grün wird.

<sup>4)</sup> J. Ponomarew, B. **18**, 3272 [1885].

<sup>5)</sup> A. W. v. Hofmann, B. **19**, 2092 [1886].

<sup>6)</sup> A. W. v. Hofmann, B. **19**, 2067 [1886].

<sup>7)</sup> A. W. v. Hofmann, B. **19**, 2071 [1886].

Umsetzungen: Das durch Umsetzung mit Silbernitrat aus ammoniakalischer Lösung entstehende Silbersalz reagierte mit Jodmethyl selbst bei 24-stdg. Schütteln auf der Maschine bei Zimmer-Temperatur nicht. Erst 2-stdg. Erhitzen auf 100° in der Bombe brachte die Umsetzung. Es wurde nur Trimethylisocyanurat erhalten.

Weder mit Thionylchlorid, noch mit Phosphorpentachlorid wurde unter den verschiedensten Bedingungen eine Einwirkung erzielt. Übrigens wurde auch die *O*-Dimethyl-cyanursäure durch Thionylchlorid nicht chloriert, sondern die Methyl- vielleicht durch Spuren von Chlorwasserstoff, die aus dem angewandten Thionylchlorid stammten, abgespalten und Cyanursäure gebildet.

Versuche zur Gewinnung des *N,O,O'*-Trimethyl-cyanursäureesters (II) nach A. Hantzsch und H. Bauer<sup>3</sup>).

6 g Silbercyanurat wurden mit 15 g Jodmethyl und 20 ccm absol. Äther gemischt und 8 Tage bei -5 bis -15° aufgehoben. Der fest verschlossene Jenaer Rundkolben (100 ccm), der die Mischung enthielt, stand in einem Weinhold-Gefäß und wurde durch eine täglich erneuerte Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und öfters umgeschüttelt. Ein großer Teil der Ausgangsmaterialien war nach dieser Zeit noch unverändert. Das stark nach Methylisocyanat riechende Gemisch wurde im Soxhlet-Apparat ausgezogen, und der Äther auf einem 50–60° warmen Wasserbade verdampft. Es hinterblieben ungefähr 150 mg krystalline Substanz, die nach 2-maliger Krystallisation aus Benzol bei 175° schmolz. Es handelte sich also um *N*-Trimethylisocyanurat.

Ein zweiter Versuch mit 10 ccm Äther hatte denselben Erfolg. Ein Versuch wurde in einer Schlachthof-Kühlhalle, die auf -5° temperiert war, angesetzt. Er war ebenso erfolglos wie drei weitere Versuche, die so wenig Rückstand ergaben, daß ein Umkrystallisieren nicht möglich war.

Versuche zur Gewinnung des *N,N',O*-Trimethyl-cyanursäureesters nach A. Hantzsch und H. Bauer<sup>3</sup>).

15 g Silbercyanat und 20 g Jodmethyl wurden 1-mal mit 10 und 1-mal mit 20 ccm absol. Äther unter den gleichen Bedingungen wie oben aufeinander einwirken gelassen. Während auch hierbei nach der angegebenen Aufarbeitung neben Spuren eines unangenehm riechenden Öles mehrmals nur Trimethylisocyanurat gefunden wurde, erhielten wir bei zwei weiteren Versuchen auch Stoffe, die teils bei 85°, teils bei 135° schmolzen. Einmal war sicher ein Gemisch der beiden *symm. O*- und *N*-Trimethylester in einer Menge von 0.3 g entstanden. Eine Trennung war nicht durchzuführen. Das Rohprodukt sinterte anfangs bei 95° und schmolz bei 105°. Nach dem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt noch unschärfer. Von 95–175° war ein Sintern bis Schmelzen zu beobachten. Als einmal bei der Reaktion etwas Triäthylphosphin zugesetzt worden war, entstand nur eine geringe Menge von Trimethylisocyanurat.

---