

bei einigen der bleiorganischen Verbindungen eine unzweifelhafte Beeinflussung, die durch wiederholte Kontrollversuche bestätigt wurde. Einige der Präparate verhinderten überhaupt die Tumorbildung, oder es kam zwar, was noch interessanter ist, zur teilweisen Ausbildung eines Tumors, jedoch bildete sich dieser unter dem Einfluß des Medikamentes zurück, und das Tier blieb gesund.

Besonders wirksam erwies sich das Tri-*n*-propyl-bleifluorid, durch das 50% der Tiere sterilisiert und 71,4% günstig beeinflußt wurden. Gut wirksam bei Berücksichtigung der Dosis tolerata war auch das Tri-*i*-butyl-bleibromid. Von aromatischen Bleiverbindungen zeichnete sich das relativ ungiftige Bleitetraphenyl durch gute Wirksamkeit aus. Auch das Tricyclohexyl-blei war relativ wirksam. Die übrigen Körper waren weniger brauchbar, und auch die Zinnverbindungen waren ungeeignet.

**17. K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate,  
VI.: Kondensationen von Methylisocyanat mit Cyanamid unter dem  
Einfluß von Triäthyl-phosphin.**

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

(Eingegangen am 26. November 1928.)

Seitdem der eine von uns mit Lorenz<sup>1)</sup> ein bequemes Darstellungsverfahren für aliphatische Isocyanate gefunden hatte, war es möglich, über das Methylisocyanat, seine normale und anomale Polymerisation und seine Umsetzungen, vor allem mit Kohlensäure, Stickstoffwasserstoffsäure und Blausäure, eine Reihe von Untersuchungen anzustellen<sup>2)</sup>. In der letzten dieser Arbeiten hatten wir nun bereits mitgeteilt, daß wir noch mit der Aufklärung von Stoffen beschäftigt wären, die wir bei der Kondensation von Cyanamid mit Methylisocyanat erhalten hatten.

Diese Aufklärung hat größere Schwierigkeiten gemacht und mehr Zeit gekostet, als wir damals annehmen konnten. Die Umsetzungs-Freudigkeit der Ausgangskörper übertrug sich in vollem Maße auf die Reaktionsprodukte, und die genetischen Beziehungen der entstehenden Körper zueinander liegen erst jetzt vollkommen klar.

Als Ausgangsmaterial diente uns Cyanamid, das wir bei Bedarf immer durch Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Bromcyan frisch herstellten. Wenn man Cyanamid mit Methylisocyanat in Äther zusammenbringt, tritt keine Umsetzung ein; erst auf Zusatz von Triäthylphosphin beginnt sich ein fester Körper auszuscheiden. Unser schon früher oft erprobter Polymerisations-Katalysator Triäthylphosphin muß also die Isocyanat-Moleküle erst aktivieren, ehe sie mit Cyanamid in Reaktion treten. Theoretische Vorstellungen, die wir uns über eine solche Aktivierung durch Triäthylphosphin gebildet haben, finden sich in der Arbeit II dieser Reihe.

Jedenfalls erhalten wir unter dem Einfluß von Triäthylphosphin, gleichgültig welche Mengen von Cyanamid und Methylisocyanat im Äther vor-

<sup>1)</sup> K. H. Slotta und L. Lorenz, B. **58**, 1320 [1925].

<sup>2)</sup> K. H. Slotta und R. Tschesche, B. **60**, 295, 301, 1011, 1021 [1927].

handen sind, immer den gleichen Stoff, dessen Ausbeute naturgemäß wechselt. Er ist aus zwei Methylisocyanat- und einer Cyanamid-Molekel aufgebaut, und es kommt ihm das Formelbild I zu. Daß man dieses Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid nicht etwa als ein Derivat des Carbodiimids formulieren kann, geht daraus hervor, daß der eine Methylisocyanat-Rest sehr lose gebunden ist. Bei einer symmetrischen Konfiguration der Molekel wäre dafür kein Grund vorhanden, während man sich gut vorstellen kann, daß sich die beiden Methyl-carbaminy-Reste nicht gut nebeneinander am gleichen Stickstoffatom halten können.

Aus ähnlichen Überlegungen rein chemischer Art hat viel früher schon Bässler<sup>3)</sup> wohl sein Reaktionsprodukt aus Chlor-kohlensäure-ester und Natrium-cyanamid entsprechend formuliert. Bei allen diesen milden Umsetzungen reagiert also das Cyanamid anscheinend so, als ob es die Formel  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}\text{:N}$  hat, für die auch seine spektrochemische Untersuchung<sup>4)</sup> spricht.

Die Abspaltung des zweiten Methylisocyanat-Restes aus dem Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid vollzieht sich schon bei der Einwirkung von ätherischer Diazo-methan-Lösung; aber der primär entstehende *N*-Methyl-*N'*-cyan-harnstoff (VII) wird sofort methyliert, so daß *N*,*N'*-Dimethyl-*N*-cyan-harnstoff (II) resultiert. Diesen erhielten wir neben viel schmierigen Produkten nur in kleiner Menge, konnten ihn aber trotzdem sicher identifizieren.

Schließlich glückte es uns aber auch, die beiden Spaltprodukte des Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamids, vor allem den *N*-Methyl-*N'*-cyan-harnstoff (VII) zu fassen. Man erhält ihn fast quantitativ, wenn man das Ausgangsmaterial in methylalkoholischer Lösung bei Zimmer-Temperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis eben Lösung eintritt. Leitet man weiter Schwefelwasserstoff ein und kocht die Lösung kurz auf, so erhält man nach einem Stehen freilich einen ganz anderen Körper. Schwefelwasserstoff wird in den Methyl-cyan-harnstoff eingelagert, und es entsteht das schon bekannte *N*<sup>ω</sup>-Methyl-thio-biüret (III).

Bei allen Reaktionen des Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamids haben wir immer wieder die gleiche Erscheinung: Zuerst bildet sich Methyl-cyan-harnstoff (VII), und dieser wird dann weiter verändert. Mit Ammoniak wird auf diesem Wege *N*-Methyl-*N'*-guanyl-harnstoff (IV) gebildet. Mit Stickstoffwasserstoffsäure erhält man ein [(Methyl-carbaminy)-amino]-tetrazol ([*N*<sup>ω</sup>-Methyl-ureido]-4-tetrazol-1,2,3,5) (V).

Das zweite Spaltprodukt des Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamids bei allen diesen Reaktionen ist Methylisocyanat. Es glückte uns, dadurch daß wir Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid in eine methylalkoholische Lösung von Hydrazin-Hydrat eintrugen, das Methylisocyanat sozusagen abzufangen. Man erhält dabei *N*,*N'*-Bis-[methyl-carbaminy]-hydrazin (VI).

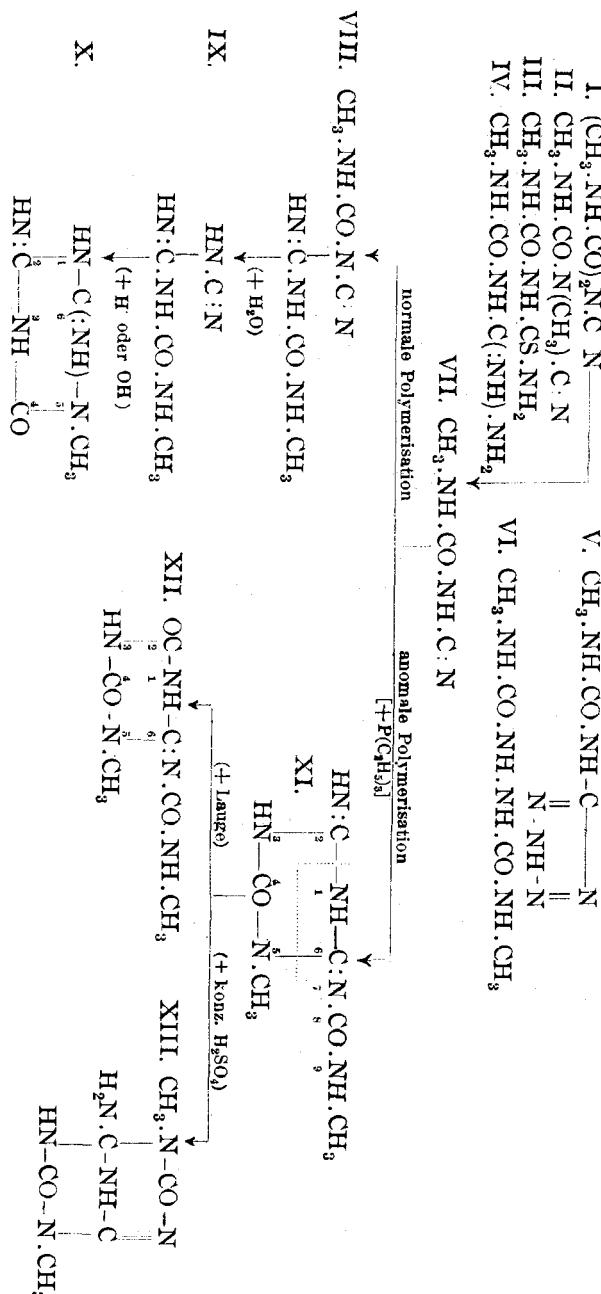
Besonders interessant ist es, wie sich der intermediär aus Bis-[methyl-carbaminy]-cyananid (I) gebildete *N*-Methyl-*N'*-cyan-harnstoff (VII) polymerisiert. So, wie wir früher bei der Polymerisation des Methylisocyanats gefunden haben, verläuft der Zusammenschluß zweier Methyl-cyan-harnstoff-Moleküle grundverschieden, je nachdem ob Triäthyl-

<sup>3)</sup> P. Bässler, Journ. prakt. Chem. [2] **16**, 140 [1877].

<sup>4)</sup> R. Colson, Journ. chem. Soc. London **111**, 554 [1917]; K. v. Auwers und W. Ernst, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 240 [1926].

phosphin in der Lösung vorhanden ist oder nicht. Wenn man nämlich Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I) einfach in Essigester einige Stunden kocht, riecht man das abgespaltene Methylisocyanat und erhält in guter Ausbeute das normale Polymerisationsprodukt, das einfach ein Cyan-guanidin mit zwei Methyl-carbaminy-Resten darstellt (VIII). Diese Polymerisation entspricht also vollständig der altbekannten Bildung des Dicyanamids aus Cyanamid. Sind aber einige Tropfen Triäthylphosphin im Essigester, so erhält man ein Polymerisationsprodukt, das wir als anomales bezeichnen, und das man sich nur durch einen ganz anderen Zusammenschluß der beiden Methyl-cyan-harnstoff-Molekülen zu einem Ringsystem vom Triazin-Typus entstanden denken kann (XI).

Das Produkt der normalen Polymerisation, das Bis-[methyl-carbaminy]-cyan-guanidin (VIII), ist ein fast ebenso labiles Gebilde, wie das Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I); denn schon durch Aufkochen mit Wasser verliert es einen der Methyl-carbaminy-Reste und gibt N-[Methyl-carbaminy]-N'-cyan-guanidin (IX). Dieser Stoff, den wir anfangs, ehe wir seine Krystallisations-Bedingungen kannten, nur als Gallerte erhielten, ist aber nicht das eigent-



lich stabile Abbauprodukt des Bis-[methyl-carbaminy]-cyan-guanidins. Mit Säure oder Lauge erhält man nämlich aus Bis-[methyl-carbaminy]-cyan-guanidin (VIII) direkt einen Ringkörper, der sich sicher über das *N*-[Methyl-carbaminy]-*N*-cyan-guanidin (IX) hinweg bildet. Es handelt sich bei diesem Endprodukt des Abbaus zweifellos um *N*-Methyl-ammelin, wofür sein amphoterer Charakter und seine große Beständigkeit sprechen. Mit Essigsäure-anhydrid erhält man Produkte, die wahrscheinlich keine normalen Acetylierungsprodukte des Stoffes sind. Vielleicht bildet sich durch die Acetylierung ein zweiter Sechsring. Das Reaktionsprodukt wurde nicht näher untersucht, da seine Reinigung große Schwierigkeiten bereitete. Mit konz. heißer Lauge wird das *N*-Methyl-ammelin entweder gar nicht angegriffen oder vollkommen zerstört, so daß wir auch keine weiteren Abbauprodukte, etwa Methyl-ammelid oder Methyl-cyanursäure, fassen konnten.

Das anomale Polymerisationsprodukt des *N*-Methyl-*N*'-cyan-harnstoffes (VII), das sich beim Kochen des Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamids (I) in Essigester mit einigen Tropfen Triäthylphosphin in Ausbeuten bis zu 90% d. Th. bildet, ist auch ein Methyl-ammelin, das aber noch in einer Iminogruppe durch den Carbaminyl-Rest substituiert ist (XI). Um die Konstitution dieses anomalen Polymerisationsproduktes zu beweisen, haben wir es zunächst acetyliert. Man erhält ein Diacetyl derivat, dessen Acetyle an den Stickstoffatomen in Stellung 1 und 3 sitzen.

Daß das Gerüst der Cyanursäure diesem 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelin wirklich zugrunde liegt, konnten wir am besten durch den Abbau mit Lauge zeigen. Mit konz. Lauge werden nämlich in der Hitze beide Iminogruppen, die substituierte in Stellung 6 ebenso wie die unsubstituierte in Stellung 2, abgespalten, und man erhält *N*-Methyl-cyanursäure. Geht man vorsichtiger zu Werke, kocht man das 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelin (XI) nur kurz mit 2-n. Natronlauge auf, dann gelingt es, nur die unsubstituierte Iminogruppe abzuspalten; es wird aus dem Ammelin ein ebenso substituiertes Ammelid (XII).

Es ist uns bei dieser Aufklärung des anomalen Polymerisationsproduktes (XI) sehr zustatten gekommen, daß dieses im Gegensatz zu dem in Stellung 6 nicht durch den Methyl-carbaminy-Rest substituierten Grundkörper (X) stufenweise abgebaut werden kann. Warum sich die beiden Körper beim Abbau mit Lauge so verschieden verhalten, ist nicht recht einzusehen. Wir können vorläufig nur die Tatsache feststellen.

Zum Schluß sei noch eine Umsetzung des 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelins (XI) beschrieben, die zu einem neuen Ringtypus führte. Gibt man das Ammelin nämlich in 100° heiße, konz. Schwefelsäure, dann werden bei dieser rohen Behandlung zwar Dreiviertel des Stoffes zerstört, aber über 20% läßt sich als Perchlorat einer Base XIII wiedergewinnen. Sie ist nach Zusammensetzung und Eigenschaften dadurch entstanden, daß die längere Seitenkette des 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelins (XI) am Kohlenstoffatom 6 herumklappt und am Kohlenstoffatom 2 einbeißt. Dadurch muß dort aus der Imino- eine Aminogruppe und aus dem einen Ringe der Molekel ein System von zweien werden. Wir kennen Systeme, in denen zwei Harnstoff-Reste durch eine Brücke von zwei Kohlenstoffen verbunden sind (z. B. Acetylen-diurein), aber solche mit einer Brücke aus zwei Kohlenstoffen und einem mittelständigen Stickstoffatom treten

unseres Wissens hier zum ersten Male auf. Es besteht die Absicht, derartigen Stoffen weiter nachzuspüren.

Der Notgenossenschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Gewährung von Forschungsmitteln bestens gedankt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I).

Zu einer Lösung von 2 g Cyanamid (0.05 Mol) und 6 g Methylisocyanat (0.1 Mol) in 30 ccm entwässertem Äther wurden unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung etwa 0.5 g Triäthylphosphin tropfenweise zugesetzt. Dabei wurde nach jedem Tropfen einige Zeit beobachtet, ob Krystall-Abscheidung einsetzte. Ein weiterer Zusatz ist dann nicht mehr nötig. Nachdem der Kolben über Nacht bei Zimmer-Temperatur gestanden hatte, war sein Inhalt zu einer krystallinen Masse erstarrt. Sie wurde mit Aceton verrieben, um das Triäthylphosphin zu entfernen, und abgesogen. Löslich in Wasser, Alkohol und Essigester, kaum in Benzol. Aus Methanol vorsichtig, ohne zu lange zu erwärmen, umgelöst: flache Prismen mit schräger Endigung. Ausbeute 6 g = 80% d. Th., auf angewandtes Cyanamid berechnet. Zers.-Pkt. 124° (k. Th.).

0.1132 g Sbst.: 0.1610 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O. -- 0.0848 g Sbst.: 27.3 ccm N (22°, 748 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 38.5, H 5.1, N 35.9. Gef. C 38.9, H 5.5, N 35.7.

#### N, N'-Dimethyl-N-cyan-harnstoff (II).

1.5 g Bis - [methyl - carbaminy] - cyanamid (I) wurden mit aetherischer Diazo-methan-Lösung behandelt. Unter Stickstoff-Entwicklung ging der Stoff über Nacht in Lösung. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb eine gelbe Schmiere, aus der sich beim Stehen im Exsiccator einige Krystalle abschieden. Ausbeute 0.15 g. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Aus Benzol: moosartige Nadeln. Schmp. 114° (k. Th.).

0.0684 g Sbst.: 22.8 ccm N (22°, 746 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 37.2. Gef. N 36.9..

#### N<sup>ω</sup>-Methyl-thio-biuret (III).

In eine Aufschämmung von 2.5 g Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I) in 40 ccm Methanol wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Krystalle verschwunden waren. Dann wurde die Lösung unter weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff einmal kurz aufgekocht. Nachdem sie danach über Nacht verschlossen aufbewahrt worden war, wurde sie auf dem Wasserbade bei gewöhnlichem Druck zur Trockne gedampft. Die abgeschiedenen Krystalle wurden auf Ton gestrichen und aus Äthanol umgelöst. Lanzett-artige Nadeln, häufig zu Büscheln vereinigt. Ausbeute 1 g. Zers.-Pkt. 198°. Die Eigenschaften stimmen mit dem von Hecht<sup>3)</sup> früher beschriebenen Stoff vollkommen überein.

0.0764 g Sbst.: 21.6 ccm N (20°, 753 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. N 31.6. Gef. N 31.9.

<sup>3)</sup> O. Hecht, B. 25, 750 (1892).

*N*-Methyl-*N'*-guanyl-harnstoff (IV).

3 g Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I), die in 40 ccm Methanol suspendiert waren, wurden durch Einleiten von Ammoniakgas unter Eiskühlung in Lösung gebracht. Am folgenden Tage wurde der Alkohol auf dem Wasserbade bei Atmosphärendruck verdampft, wobei weiße Krystalle hinterblieben. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Aceton und Essigester. Aus Methanol: Prismen mit dachförmiger Endigung. Ausbeute 1.5 g. Zers.-Pkt. 165°. Silbernitrat fällt aus der wäßrigen Lösung ein weißes Silbersalz.

0.1216 g Sbst.: 0.1380 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.0662 g Sbst.: 28.6 ccm N (21°, 746 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 31.0, H 6.9, N 48.3. Gef. C 31.0, H 7.4, N 48.1.

*C*-[(Methyl-carbaminy)-amino]-tetrazol ([N<sup>ω</sup>-Methyl-ureido]-4-tetrazol-1.2.3.5) (V).

12 g Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I) wurden mit einer Lösung von 10 g Natrium-azid und 10 g Eisessig in 100 ccm Wasser übergossen und über Nacht stehen gelassen. Der Ausgangsstoff ging allmählich in Lösung, während ein anderer weißer Stoff sich flockig aus der überstehenden Lösung absetzte. Er wurde abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und so analysiert. Ausbeute 5 g, büschelförmig zusammengewachsene Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Essigester, leichter in Eisessig. In Wasser nur unter Zersetzung in der Hitze löslich. Sintern bei 265° unter beginnender Zersetzung. Über 300° tritt Verkohlung ohne Schmelzen ein.

0.1194 g Sbst.: 0.1114 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.0664 g Sbst.: 35.2 ccm N (21°, 745 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>6</sub>. Ber. C 25.35, H 4.2, N 59.2. Gef. C 25.5, H 4.6, N 58.9.

Beim Kochen mit Wasser wird Methylisocyanat abgespalten, wie man an dem stechenden Geruch deutlich merkt. Beim Einengen und Erkalten der Lösung krystallisiert *C*-Amino-tetrazol vom Schmp. 203° aus. Seine Bildung ließ sich auch schon durch Versetzen der aufgekochten Lösung mit Silbernitrat oder Kupfersulfat an den dabei ausfallenden charakteristischen Salzen erkennen.

*N, N'*-Bis-[methyl-carbaminy]-hydrazin (VI).

6 g Bis-(methyl-carbaminy)-cyanamid (I) wurden langsam unter Kühlung in eine Lösung von 2 g Hydrazin-Hydrat in 20 ccm Methanol eingetragen. Das Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid ging schnell in Lösung, und dafür schied sich ein weißer Stoff aus. Mäßig löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in Eisessig. Aus Wasser kleine, rhomboedrische Blättchen von starkem Glanze. Ausbeute 2.6 g. Zers.-Pkt. 270°. Das Filtrat ergab beim Einengen ein zähes Harz, aus dem keine Krystalle mehr zu gewinnen waren.

0.1011 g Sbst.: 0.1222 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.1058 g Sbst.: 36.2 ccm N (17°, 742 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 32.9, H 6.8, N 38.4. Gef. C 33.0, H 7.2, N 38.6.

*N*-Methyl-*N'*-cyan-harnstoff (VII).

In die Aufschämmung von 5 g Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid mit 30 ccm Methanol wurde bei Zimmer-Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich alles gelöst hatte. Dieser Vorgang dauert etwa 20 Min. Dann wurde beim Unterdruck der Wasserstrahl-Pumpe eingengeht, bis eine eisblumen-artige Krystall-Abscheidung eintrat. War das nicht der Fall, so genügte es, den ölichen Rückstand mit Aceton zu verreiben, worauf das Öl bald zu einer weißen Masse erstarrte. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aceton. Aus Äthanol: Nadelbüschel. Ausbeute 3 g = 95% d. Th. Zers.-Pkt. 122°.

0.0733 g Sbst.: 27.3 ccm N (17°, 749 mm, 23-proz. Lauge).

$C_3H_5ON_3$ . Ber. N 42.4. Gef. N 42.4.

Mit Silbernitrat erhält man ein weißes, in Salpetersäure schwer lösliches Silbersalz, beim Kochen mit Kupfersulfat-Lösung entsteht eine grüne Fällung. Das Natriumsalz ist von Hecht<sup>5)</sup> aus Natrium-cyanamid und Methylisocyanat schon früher erhalten worden.

*N, N'*-Bis-[methyl-carbaminy]-*N*-cyan-guanidin (VIII).

8 g ganz reines und trocknes Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I) wurden 4 Stdn. in 40 ccm Essigester, der mit Calciumchlorid vorher sorgfältig getrocknet worden war, unter Rückfluß gekocht. Man roch dabei deutlich Methylisocyanat; der Stoff ging in Lösung, und bald begann sich eine weiße, körnige Substanz aus dem Essigester abzuscheiden. Sie war kaum in Essigester, Aceton und Benzol, nur sehr schwer in Alkohol löslich. In Wasser löst sie sich nicht unverändert. Daher wurde sie nicht umkristallisiert, sondern als Rohprodukt analysiert. Ausbeute 4.5 g. Bei 190° Beginnen des Sinterns, Schmp. 280—285° (unt. Zers.).

0.1008 g Sbst.: 0.1350 g CO<sub>2</sub>, 0.0477 g H<sub>2</sub>O. — 0.0871 g Sbst.: 33.0 ccm N (20°, 751 mm, 23-proz. Lauge).

$C_6H_{10}O_2N_6$ . Ber. C 36.4, H 5.0, N 42.4. Gef. C 36.5, H 5.3, N 42.65.

*N*-[Methyl-carbaminy]-*N'*-cyan-guanidin (IX).

10 g *N, N'*-Bis-[methyl-carbaminy]-*N*-cyan-guanidin (VIII) wurden mit 200 ccm Wasser ungefähr 5 Min. bis zum Kochen erhitzt, wobei allmählich Lösung eintrat. Dann wurde die Lösung sehr, sehr langsam abgekühlt, da sonst nur eine Gallerte ausfällt, während beim ganz langsamen Abkühlen ein mikro-kristalliner Niederschlag erhalten wurde. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 3 g. Zers.-Pkt. 320—325°.

0.1005 g Sbst.: 0.1240 g CO<sub>2</sub>, 0.0448 g H<sub>2</sub>O. — 0.0554 g Sbst.: 24.3 ccm N (18°, 750 mm, 23-proz. Lauge).

$C_4H_7ON_5$ . Ber. C 34.1, H 4.9, N 49.6. Gef. C 33.7, H 5.0, N 49.8.

*N*-Methyl-ammelin (X).

2 g *N, N'*-Bis-[methyl-carbaminy]-*N*-cyan-guanidin (VIII) wurden mit 20 ccm 2-n. Salzsäure aufgekocht, wobei sie sich lösten. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 2-n. Natronlauge neutralisiert. Es fiel dabei ein weißer Stoff aus, der abgesogen wurde. Mit Wasser ausgekocht: mikro-kristalliner Stoff von undeutlicher Krystallform. Ausbeute 1 g.

Kaum in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser, erst beim Kochen in Alkalien, aber leicht in Salzsäure und anderen Säuren löslich. Zers.-Pkt. 242–245°. Der gleiche Stoff wird auch durch Kochen des *N,N'*-Bis-[methyl-carbaminy]-*N*-cyan-guanidins (VIII) mit Natronlauge erhalten.

0.1000 g Sbst.: 0.1236 g CO<sub>2</sub>, 0.0473 g H<sub>2</sub>O. ... 0.0852 g Sbst.: 37.3 ccm N (19°. 75 mm., 23-proz. Lauge).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>5</sub>. Ber. C 34.1, H 4.9, N 49.6. Gef. C 33.7, H 5.3, N 49.9.

### 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelin (XI).

1 g Bis-[methyl-carbaminy]-cyanamid (I) wurde in 20 ccm trockenem Essigester mit einigen Tropfen Triäthylphosphin 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Es fiel ein weißer Stoff aus, der, außer in Phenol, in organischen Lösungsmitteln kaum, in Wasser sehr schwer, aber leicht in Säuren löslich war. Aus ungefähr 250 ccm Wasser: Prismen mit dachförmiger Endigung. Ausbeute 0.5 g. Zers.-Pkt. 290°.

0.1026 g Sbst.: 0.1374 g CO<sub>2</sub>, 0.0486 g H<sub>2</sub>O. ... 0.0992 g Sbst.: 37.6 ccm N (20°. 745 mm., 23-proz. Lauge). ... 0.1054 g Sbst. in 17.46 g Phenol: Δ = 0.22°.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 36.4, H 5.0, N 42.4, M 198. Gef. C 36.5, H 5.3, N 42.3, M 197.5.

### 1,3-Diacetyl-5-methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelin.

Als 2 g 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelin (XI) mit 30 g Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht worden waren, schied sich aus der etwas eingeengten und abgekühlten Lösung ein weißer Stoff aus. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Essigester. Aus Äthanol: büschelförmig zusammengewachsene Nadeln. Ausbeute 1 g. Schimp. 214° (k. Th.).

0.1058 g Sbst.: 0.1056 g CO<sub>2</sub>, 0.0478 g H<sub>2</sub>O. ... 0.0830 g Sbst.: 22.0 ccm N (17°. 747 mm., 23-proz. Lauge).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 42.5, H 5.0, N 29.8. Gef. C 42.7, H 5.0, N 30.1.

### *N*-Methyl-cyanursäure.

4 g 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelin (XI) wurden mit 30 ccm 30-proz. Kalilauge 1½ Stde. zum Sieden erhitzt. Es entwichen Ammoniak und Methylamin. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert und bei Unterdruck zur Trockne gedampft. Es hinterblieb eine Salzmasse, die mit wasser-freiem Äthanol ausgesogen wurde. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung wurden Krystalle erhalten. Aus wenig Wasser: sechseckige Blättchen. Ausbeute 0.2 g. Schimp. 288°, wie schon Fischer und Frank<sup>6)</sup> fanden.

0.1044 g Sbst.: 0.1286 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O. ... 0.0912 g Sbst.: 23.4 ccm N (20°. 766 mm., 23-proz. Lauge).

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 33.5, H 3.5, N 29.4. Gef. C 33.6, H 4.0, N 29.5.

Mit ammoniakalischer Kupfersulfat-Lösung wurde das bekannte rotviolette Kupfersalz erhalten.

### 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelid (XII).

4 g 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-ammelin (XI) wurden mit 40 ccm 2-n. Natronlauge 5 Min. gekocht, worauf Lösung eintrat. Dabei

<sup>6)</sup> E. Fischer und F. Frank, B. 30, 2615 [1897].

riecht man deutlich das entweichende Ammoniak. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 2-n. Salzsäure gegen Lackmus eben sauer gemacht. Der dabei ausfallende, weiße Stoff wurde abgesogen, mit 50 ccm Wasser aufgekocht und so analysiert. Sehr schwer in Wasser, kaum in organischen Lösungsmitteln löslich. Ausbeute 1.5 g. Über 300° tritt unter allmählicher Zersetzung Braunfärbung, aber kein Schmelzen ein.

0.1001 g Sbst.: 0.1337 g CO<sub>2</sub>, 0.0102 g H<sub>2</sub>O. ... 0.0941 g Sbst.: 29.0 ccm N (19°, 751 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>5</sub>. Ber. C 36.2, H 4.5, N 35.2. Gef. C 36.4, H 4.5, N 34.9.

### Bicyclisches Isomeres des 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-amnielins (XIII).

1.8 g 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-amnielin (XI) wurden in kleinen Anteilen in konz. Schwefelsäure, die auf etwa 80—100° gehalten wurde, eingetragen. Die entstandene Lösung wurde unter guter Kühlung mit Wasser auf das Fünffache verdünnt und ungefähr 5 ccm 70-proz. Überchlorsäure-Lösung hinzugefügt. Beim Ankratzen der Wandung fiel ein weißes, mehliges Pulver aus. Zers.-Pkt. 250°. Durch Kochen mit 2-n. Natriumcarbonat-Lösung wurde die Base XIII, ein bicyclisches Isomeres des 5-Methyl-6-[methyl-carbaminy]-amnielins, daraus in Freiheit gesetzt. Kaum in Wasser, leicht in Säuren, in Laugen nur in der Wärme löslich. Ausbeute 0.4 g. Die mit Natriumcarbonat-Lösung gefällte Base wurde mit Wasser ausgekocht und so analysiert. Zers.-Pkt. 320°.

0.1013 g Sbst.: 0.1360 g CO<sub>2</sub>, 0.0489 g H<sub>2</sub>O. ... 0.0662 g Sbst.: 24.7 ccm N (18°, 750 mm, 23-proz. Lauge).

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 36.4, H 5.0, N 42.4. Gef. C 36.6, H 5.4, N 42.4.

## 18. Julius v. Braun und Ernst Anton: Über Benzopoly-methylenverbindungen, XV.: Zusammensetzung, Konstitution und Synthese des Fluoranthens.

Aus d. Chem. Institut d. Univers. Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 29. November 1928.)

Die in der XII. und XIII. Abhandlung<sup>1)</sup> theoretisch im Sinne der Sachse-Mohrschen Auffassung abgeleitete und experimentell bestätigte Bildungs-Möglichkeit von solchen tricyclischen Gebilden, in denen an einem Benzolkern benachbart zueinander ein 5- und ein 6-gliedriger, ein 6- und ein 7-gliedriger Ring und endlich zwei 6-gliedrige Ringe, nicht aber zwei 5-gliedrige Ringe angefügt sind, hatte zur Voraussetzung die heute fest begründete Annahme, daß die Entfernung benachbarter C-Atome im Benzolkern fast gleich der in aliphatischen Ketten ist. Daraus kann weiter gefolgert werden, daß auch Ringgebilden wie I nur eine äußerst geringe Bildungs-Tendenz und wohl auch Beständigkeit innewohnen wird, während Stoffe mit den Kohlenstoff-Skeletten II, III und ähnlichen dem Aufbau nicht allzu schwer zugänglich sein sollten.

<sup>1)</sup> B. 59, 1922 [1926], 60, 1182 [1927].