

420. Otto Diels und Richard Gollmann: Über Acylierung und Alkylierung des Cyanamids.

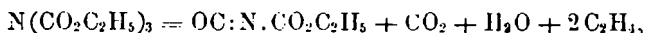
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1911.)

Bekanntlich lassen sich die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids sowohl durch Acyl- wie durch Alkylgruppen ersetzen. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind indessen bisher ziemlich schwer zugänglich gewesen und daher verhältnismäßig spärlich untersucht worden.

Wie in der vorliegenden Untersuchung gezeigt wird, gelingt es nun ohne Schwierigkeit, nach der Schotten-Baumannschen Methode die zweifach substituierten Carboxäthyl- resp. Carboxymethyl-Derivate des Cyanamids, $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, darzustellen, von denen das erstere bereits früher von Bäßler¹⁾ nach einem umständlichen und wenig ergiebigen Verfahren gewonnen worden ist. Aus den Umsetzungen dieser beiden Ester sei zunächst das Verhalten gegen Phosphorpentoxyd herausgegriffen, eine Reaktion, die nach der Gleichung: $\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{NC.N:C:O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_4$ zu dem noch unbekanntem Cyanisocyanat hätte führen sollen.

Die Reaktion nimmt indessen einen anderen, eigentümlichen Verlauf, und es entstehen, je nachdem man von dem Äthyl- oder Methyl-ester ausgeht, Carboxäthyl- resp. Carboxymethyl-isocyanat: $\text{OC:N.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, resp. $\text{OC:N.CO}_2\text{CH}_3$, zwei äußerst reaktionsfähige Verbindungen, von denen die eine — das Carboxäthyl-isocyanat — schon früher von O. Diels und B. Wolf²⁾ bei der Spaltung des Stickstofftricarbonsäureesters mit Phosphorpentoxyd,



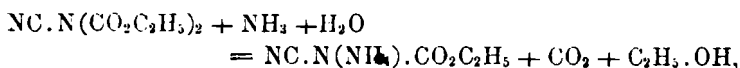
beobachtet worden ist.

Ob sich diese merkwürdige Umsetzung im Sinne der Gleichung:



oder in anderer Weise abspielt, wurde nicht näher studiert.

Von Ammoniak werden die beiden diacylierten Cyanamide in die schön krystallisierenden Ammoniumsalze der Monoacyl-Verbindungen verwandelt, z. B.:



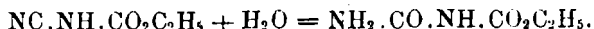
aus denen man leicht die zugehörigen Ester gewinnen kann, die indessen nicht weiter untersucht wurden.

¹⁾ J. pr. [2] 16, 134 [1887].

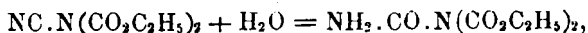
²⁾ B. 39, 686 [1906].

Die Wirkung von Säuren ist verschieden je nach der Konzentration und der Art der Einwirkung. Verdünnte Säuren bilden Allophansäureester, dessen Entstehung wohl so zu deuten ist, daß zunächst eine Carboxalkyl-Gruppe abgespalten wird:

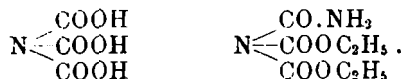
$\text{NC.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NC.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$,
worauf in normaler Weise Wasser angelagert wird und Allophansäureester entsteht:



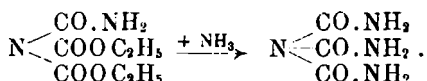
Starke Säuren bewirken dagegen direkt eine glatte Anlagerung von Wasser, so daß asymmetrisch dicarboxalkylierte Harnstoffe erhalten werden:



deren Formel man auch von der der Stickstofftricarbonsäure ableiten kann:



Legt man eine solche Anschauung zugrunde, so erscheint die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, diese acylierten Harnstoffe durch Einwirkung von Ammoniak in das Triamid der Stickstofftricarbonsäure überzuführen:



Der Versuch hat indessen diese Erwartung nicht bestätigt; vielmehr werden beide Ester von flüssigem wie von wäßrigem Ammoniak unter Bildung der betreffenden Allophansäureester gespalten:

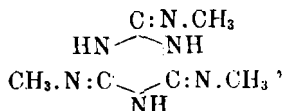


Die günstigen Resultate bei der Acylierung des Cyanamids ließen es aussichtsreich erscheinen, auch die Alkylierung mit den neueren Hilfsmitteln zu studieren. Für diesen Zweck sind bereits eine ganze Anzahl von Methoden ausgearbeitet worden, deren Ausführung aber entweder zeitraubend und mühsam ist, oder die als Ausgangsmaterial Substanzen benutzen, die schwierig darzustellen und nicht ohne weiteres zugänglich sind. Eine Ausnahme macht vielleicht das Verfahren von Ralph H. Makee¹⁾, der verschiedene alkylierte Cyanamide durch Eintragen einer Lösung von Brom in Ligroin oder Essigester in eine wäßrige Lösung von Cyankalium und den entsprechenden Aminen dargestellt hat.

¹⁾ Am. 36, 211; C. 1906, II, 1047.

Bei unseren Versuchen stellte sich heraus, daß für die Methylierung des Cyanamids, sofern man die Bedingungen richtig wählt, das Dimethylsulfat sehr geeignet ist.

Arbeitet man hierbei ohne besondere Kautelen, so entstehen reichliche Mengen von Iso-trimethylmelamin:



das durch Polymerisation des zunächst gebildeten Monomethyl-cyanamids entstanden ist, eine Metamorphose, die sich, wie bereits Hofmann¹⁾ und Baumann²⁾ hervorgehoben haben, mit großer Leichtigkeit abspielt. Die Isolierung des Monomethyl-cyanamids in reinem Zustande ist uns bisher nicht gelungen; dagegen bietet es keine Schwierigkeit, zwei Methylgruppen in das Cyanamid einzuführen und so das Dimethyl-cyanamid, das bereits von Wallach³⁾ aus Bromcyan und Dimethylamin dargestellt worden ist, zu einer auch in großen Mengen leicht zugänglichen Verbindung zu machen.

Von seinen Umsetzungen haben wir zunächst nur den Übergang in *as.* Dimethyl-harnstoff,



studiert, der sich glatt bildet und daher nunmehr gleichfalls ein verhältnismäßig leicht zugängliches Material vorstellt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Diäthylester der Cyanimidodicarbonsäure, $\text{NC.N(CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

15 g Cyanamid werden in 500 g Wasser gelöst und dazu 77,1 g Chlorkohlensäure-äthylester, sowie 71,3 ccm 30-prozentiger Natronlauge in vier bis fünf Portionen unter tüchtigem Schütteln und fortwährendem Kühlen durch Eiswasser hinzugefügt. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man unter zeitweiligem Umschütteln noch 1½ Stunden in Eiswasser stehen, extrahiert zweimal mit Äther, verdampft die ätherische Lösung und erwärmt das zurückbleibende Öl solange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlorkohlensäureester ganz verschwunden ist. Beim Abkühlen erstarrt dann das Öl alsbald zu Krystallen vom richtigen Schmp. 33°. Ausbeute 15 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

0,1788 g Sbst.: 0,2969 g CO₂, 0,0868 g H₂O. — 0,1559 g Sbst.: 20,8 ccm N (20°, 773 mm).

¹⁾ B. 3, 264 [1870].

²⁾ B. 6, 1372 [1873].

³⁾ B. 32, 1872 [1899].

$C_7H_{10}O_4N_2$. Ber. C 45.16, H 5.38, N 15.05.
Gef. » 45.29, » 5.43, » 15.45.

Der Ester bildet lange seidenglänzende Prismen von brennendem Geschmack und dem Schmp. 33° . Er ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff und nahezu unlöslich in Wasser.

Dimethylester der Cyan-imidodicarbonsäure, $NC.N(CO_2CH_3)_2$.

10 g reines Cyanamid werden in 500 g Wasser gelöst und zu der in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz befindlichen Lösung eine gleichfalls abgekühlte Lösung von 19 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 44.8 g Chlorkohlensäuremethylester allmählich hinzugegeben. Nachdem alles eingetragen ist, läßt man die Reaktionsflüssigkeit unter zeitweisem Umschütteln noch $1\frac{1}{2}$ Stunden in der Kältemischung stehen, filtriert alsdann den weißen, krystallinischen Niederschlag an der Saugpumpe, wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser aus und trocknet ihn im Vakuum über Schwefelsäure. Ausbeute 20 g. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Alkohol umkrystallisiert.

0.1918 g Sbst.: 0.2654 g CO_2 , 0.0673 g H_2O . — 0.0942 g Sbst.: 14.1 ccm N (16° , 767 mm).

$C_5H_6O_4N_2$. Ber. C 37.97, H 3.79, N 17.72.
Gef. » 37.74, » 3.93, » 17.54.

Der Ester bildet kleine, glänzende, oktaedrische Krystalle. Er schmilzt bei $96-97^\circ$ und löst sich in der Kälte sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Benzol und Eisessig, in der Wärme leicht in Äthyl- und Methylalkohol, aus denen er beim Erkalten in zarten, federartigen Krystallaggregaten sich ausscheidet. Von Äther wird er wenig, von Wasser fast gar nicht aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasser wird die Verbindung zersetzt und entwickelt bereits bei etwa 70° Kohlendioxyd.

Einwirkung von Phosphorpeutoxyd auf den Cyan-imidodicarbonsäure-diäthylester: Bildung von Carboxäthyl-isocyanat, $OC:N.COOC_2H_5$.

40 g Diäthylester werden in einem geräumigen Fraktionierkolben mit 100 g Phosphorpeutoxyd innig gemischt, der Kolben, der mit einer durch Kältemischung gut gekühlten Vorlage verbunden ist, evakuiert und in einem Bade erhitzt. Bei 120° tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein, und das entstehende Isocyanat destilliert als farblose Flüssigkeit über. Man reinigt das Reaktionsprodukt durch eine zweite Destillation, wobei die bei $115-116^\circ$ übergehende Fraktion aufgefangen wird.

Das Carboxäthyl-isocyanat bildet, wie bereits früher beschrieben worden ist¹⁾, eine wasserhelle, ziemlich bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, scharf stechendem Geruch. Es siedet unter 781 mm Druck bei 115—116° und ist auch bei längerem Aufbewahren beständig.

Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf den Cyan-imido-dicarbonensäure-dimethylester: Bildung von Carboxymethyl-isocyanat, OC:N.COOCH_3 .

24 g Dimethylester werden wie beim vorigen Versuch in einem Kolben mit 100 g Phosphorpentoxyd gut gemischt, der Kolben evakuiert und in einem Bade erhitzt. Die Zersetzung tritt bei 120° ein und ist bei 150° beendet. Dabei sublimieren im absteigenden Rohr des Kolbens Krystalle, und in der durch eine Kältemischung gut gekühlten Vorlage sammeln sich 1.5 g einer farblosen Flüssigkeit, die zur Reinigung schnell zweimal destilliert wird. Hierbei geht nahezu die ganze Menge konstant bei 97—98° über.

0.1390 g Sbst.: 0.1800 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1414 g Sbst.: 16.47 ccm N (19°, 769 mm).

$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 35.64, H 2.97, N 13.86.

Gef. » 35.32, » 3.20, » 13.49.

Das Carboxymethyl-isocyanat ist eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit von noch weit aggressiverem Geruch als die entsprechende Äthylverbindung. Sie ist auch gegen den Wasserdampf der Luft viel empfindlicher als diese und bei längerem Aufbewahren nicht beständig, sondern verwandelt sich bald in eine weiße, krystallinische Masse, die sehr wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt darstellt. Das Isocyanat siedet unter gewöhnlichem Druck bei 97—98° und wird von Äther unverändert aufgenommen.

Phenyl-allophansäure-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.CO.NH.COOCH}_3$.

0.5 g Carboxymethyl-isocyanat werden in 5 ccm absolutem Äther gelöst und zu der durch Eis gekühlten Flüssigkeit die ätherische Lösung von 0.46 g frisch destilliertem Anilin gegeben. Es scheidet sich sofort ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus, der zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.1229 g Sbst.: 0.2501 g CO_2 , 0.0599 g H_2O . — 0.2034 g Sbst.: 25.2 ccm N (18°, 755 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 55.67, H 5.15, N 14.43.

Gef. » 55.50, » 5.45, » 14.14.

Die Substanz bildet lange Nadeln, die bei 143—144° schmelzen und in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich sind.

¹⁾ loc. cit.

Einwirkung von Ammoniak auf den Cyan-imido-
dicarbonsäure-diäthylester.

Bildung des Ammoniums Salzes, $\text{CN.N}(\text{NH}_4).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

10 g Diäthylester werden unter guter Eiskühlung mit soviel Ammoniak (spez. Gew. 0.91) digeriert, bis alles gelöst ist und die Lösung deutlich nach Ammoniak riecht. Sie wird dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd eingedunstet und erstarrt nach mehreren Tagen zu einem Brei weißer Krystalle. Diese schüttelt man, um das entstandene Urethan zu entfernen, so lange mit Äther durch, bis der darin unlösliche Theil, das Ammoniumsalz, den Schmp. 107—108° zeigt. Ausbeute theoretisch.

0.1432 g Sbst.: 0.1937 g CO_2 , 0.0901 g H_2O . — 0.1302 g Sbst.: 36.11 ccm N (20°, 758 mm).

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 36.64, H 6.87, N 32.06.

Gef. • 36.51, » 7.04, » 31.75.

Das Ammoniumsalz bildet glänzende, kompakte, oktaedrische Krystalle vom Schmp. 107—108°. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

Einwirkung von Salzsäure auf den Cyan-imidodicarbon-
säure-diäthylester.

Entstehung von Allophan-säure-äthylester. 2 g des Esters werden am Rückflußkübler mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.08) zwei Stunden lang gekocht und die Reaktionsflüssigkeit auf 0° abgekühlt. Hierbei scheidet sich Allophan-säure-äthylester als weißer, krystallinischer Niederschlag ab, der filtriert und aus siedendem Wasser umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Dicarboxäthyl-harnstoff, $\text{NH}_2.\text{CO.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 5 g des fein gepulverten Diäthylesters werden mit 9 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) bis zur Lösung geschüttelt. Man läßt dann die Flüssigkeit über Nacht im Eisschrank und darauf kurze Zeit in einer Kältemischung stehen, dekantiert und bringt die ausgeschiedenen kompakten, glänzenden Prismen auf Ton. Die Ausbeute beträgt 3.5 g (64%). Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert:

0.1723 g Sbst.: 0.2594 g CO_2 , 0.0931 g H_2O . — 0.1621 g Sbst.: 18.7 ccm N (16°, 764 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 41.17, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 41.06, » 6.05, » 13.45.

Der unsymmetrische Dicarboxäthyl-harnstoff bildet glänzende Prismen von schwach süßem Geschmack. Er schmilzt bei 86—87°, ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich und zersetzt sich

beim Erhitzen mit Wasser. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure wirken nicht auf ihn ein.

Bildung von Dicarboxymethyl-harnstoff, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{COOCH}_3)_2$. 4 g fein gepulverter Dimethylester werden mit 28 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1.19) so lange geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man läßt diese dann über Nacht im Eisschrank und vor der Weiterverarbeitung kurze Zeit in einer Kältemischung stehen, dekantiert und bringt die ausgeschiedene weiße Krystallmasse auf Ton. Die Ausbeute beträgt 3.5 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus viel siedendem Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1500 g Sbst.: 0.1886 g CO_2 , 0.0623 g H_2O . — 0.1464 g Sbst.: 20.1 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 34.10, H 4.55, N 15.91.

Gef. » 34.29, » 4.65, » 15.75.

Der unsymmetrische Dicarboxymethyl-harnstoff ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Aus siedendem Methylalkohol krystallisiert er in feinen, weißen Nadeln, die unter Zersetzungerscheinungen bei 137—138° schmelzen. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

Akylierung des Cyanamids mit Dimethylsulfat.

a) Entstehung von Dimethyl-cyanamid neben Iso-trimethyl-melamin. 5 g Cyanamid werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 15 g Dimethylsulfat versetzt und unter guter Kühlung durch Eis 12.5 ccm 30-proz. Natronlauge in kleinen Portionen zugegeben und kräftig geschüttelt. Nach 1 1/2 Stunden ist alles Dimethylsulfat verbraucht. Das Reaktionsprodukt wird dann zweimal mit großen Mengen Äther ausgezogen. In der Regel beginnt die Ausscheidung des Iso-trimethyl-melamins schon vor dem zweiten Ausäthern. Dies wird gleichwohl durchgeführt, die ätherische Lösung filtriert und mit der beim ersten Ausschütteln erhaltenen vereinigt.

Bei längerem Stehen scheidet sich aus der alkalischen Flüssigkeit das Iso-trimethyl-melamin mit seinen charakteristischen Eigenschaften vollständig aus.

Die ätherische Lösung wird im Vakuum eingedunstet. Dabei bleibt das Dimethyl-cyanamid als schwach gelb gefärbtes Öl von charakteristischen, sehr unangenehmem Geruch zurück. Die Ausbeute beträgt 3 ccm.

Zur Analyse wurde das Öl zweimal bei 14 mm Druck fraktioniert und der zwischen 50° und 55° übergehende Anteil aufgefangen.

0.1976 g Sbst.: 0.3713 g CO_2 , 0.1536 g H_2O . — 0.1076 g Sbst.: 37.04 ccm N (15°, 753 mm).

$C_3H_6N_2$. Ber. C 51.43, H 8.57, N 40.00.

Gef. \triangleright 51.24, \triangleright 8.69, \triangleright 39.73.

b) Darstellung von Dimethyl-cyanamid. 20 g Cyana werden in 24 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 120 g Dimethylsulfat versetzt und unter beständigem Schütteln 100 ccm 30-prozentige Natronlauge in 3—4 Portionen hinzugefügt. Steigt hierbei die Temperatur höher als etwa 40—45°, so muß man das Gemisch durch Eiswasser abkühlen. Wenn alles Dimethylsulfat verbraucht ist, nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde der Fall zu sein pflegt, wird die alkalische Flüssigkeit mit großen Mengen Äther zweimal ausgezogen, die ätherische Lösung im Wasserbad bei 20° verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum unter 14 mm Druck fraktioniert. Der 50—55° übergehende Anteil wird aufgefangen. Die Ausbeute beträgt 7.5 g.

Das Dimethyl-cyanamid ist ein farbloses Öl von charakteristisch widerwärtigem Fäulnisgeruch und deutlich alkalischer Reaktion. Siedet unter 14 mm Druck bei 52°. Von Äther, kaltem Wasser, Alkohol und Aceton wird es unverändert aufgenommen. Es zeigt keine Neigung zur freiwilligen Polymerisation.

Überführung von Dimethyl-cyanamid in *as*. Dimethylharnstoff, $H_2N.CO.N(CH_3)_2$.

7.2 g Dimethyl-cyanamid werden mit 20.2 ccm 50-proz. Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein, und die Temperatur steigt langsam bis auf etwa 92°. Nachdampfen, die Flüssigkeit wieder erkaltet ist, wird sie mit 33-proz. Kalilauge genau neutralisiert und auf dem Wasserbade bis zur völligen Trocknung eingedampft. Die Masse wird alsdann zweimal mit siedendem, absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Hierbei bleibt eine krystallinische Masse zurück, deren Menge 5 g beträgt. Zur Reinigung wird die Substanz aus wenig siedendem Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1866 g Sbst.: 0.2783 g CO_2 , 0.1519 g H_2O . — 0.1505 g Sbst.: 40.2 N (16°, 768 mm).

$C_3H_8ON_2$. Ber. C 40.91, H 9.09, N 31.82.

Gef. \triangleright 40.68, \triangleright 9.11, \triangleright 31.33.

Der *as*. Dimethylharnstoff bildet große, kompakte, glänzende Prismen vom Schmp. 181—182°. Er schmeckt süß und ist in kaltem Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; von Äther wird kaum aufgenommen.