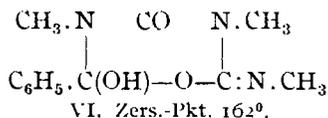
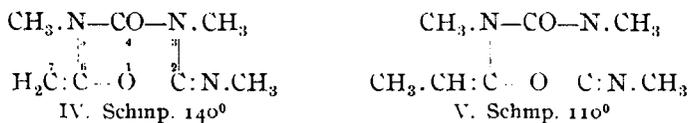
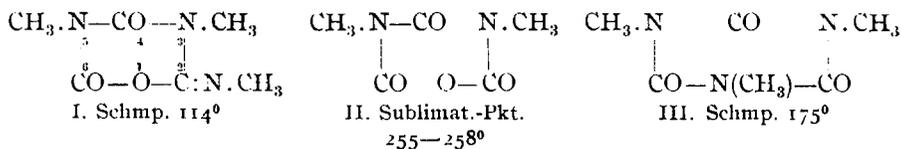


179. K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, IV.: Untersuchungen an 1.3.5-Oxdiazinen.

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

(Eingegangen am 18. März 1927.)

Wir berichteten vor kurzem¹⁾ über die Gewinnung zweier Körper, die zu der bisher unbekanntten Klasse der 1.3.5-Oxdiazine (I und II) gehören, und die aus Methylisocyanat verhältnismäßig leicht zu gewinnen sind. Während nun aber der Ring des 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-1.3.5-oxdiazins (II) bei allen Versuchen, sogar bei der Einwirkung von Grignard-Reagens, sofort zerfällt, ist das 3.5-Dimethyl-2-methylimino-4.6-dioxo-1.3.5-oxdiazin (I) gegen Grignardieren beständig. Es wird durch die Einführung der entsprechenden Reste, die in Stellung 6 eingetreten sind, sogar erheblich gefestigt; erst in dem Augenblick, wo die Oxogruppe in 6 wieder hergestellt wird, tritt die Neigung dieser Systeme zutage, in die symmetrische Form überzugehen, und es erfolgt leicht die schon früher beschriebene Umlagerung zu Trimethylisocyanurat (III).

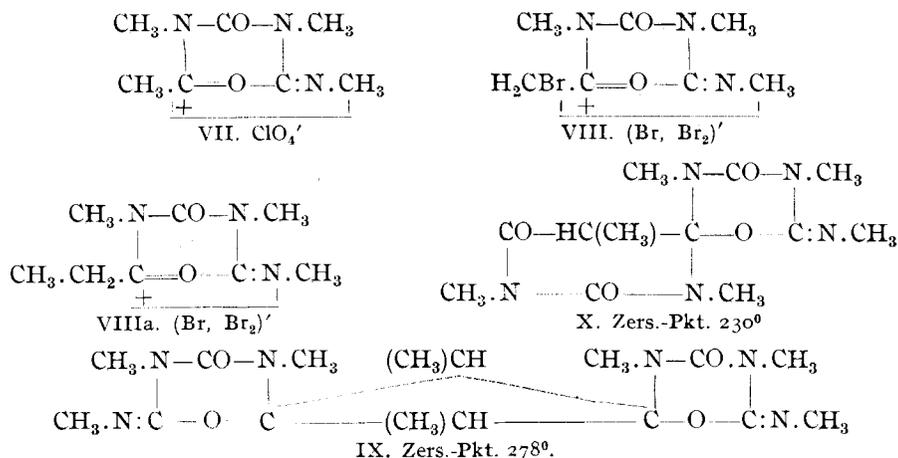


Wir setzten nun das 2-Methylimino-4.6-dioxo-1.3.5-oxdiazin (I) mit Methyl-, Äthyl- und Phenyl-magnesiumbromid um und erhielten das 6-Methylen- (IV), das 6-Äthyliden- (V) und das 6-Phenyl-6-oxy-2-methylimino-3.5-dimethyl-4-oxo-1.3.5-oxdiazin (VI). Die Grignardierung verlief also ganz normal, nur daß beim Methylen- und Äthylidenkörper noch Wasser abgespalten wurde, was beim Phenylstoff nicht möglich ist. Als wir die Eigenschaften dieser Körper untersuchten, kamen wir immer mehr zu der Ansicht, daß weder das gesamte übrige Molekül, noch die Methyliminogruppe in Stellung 2 die auffallenden Umsetzungen bedingten, die wir fanden. Nur auf den Sauerstoff in Stellung 1, den durch seine negativen Nachbarn stark positivierten Kohlenstoff in Stellung 6 und dessen Bindungsverhältnisse lassen sich diese Umsetzungen zurückführen.

Die Wechselbeziehung zwischen Ring-Sauerstoff und diesem Kohlenstoffatom in 6 wird am deutlichsten an der Salzbildung dieser Körper. Die Methylen- wie die Äthyliden-Verbindung gibt mit Überchlorsäure ein normales Perchlorat (VII) und mit Brom ein Perbromid (VIII),

¹⁾ K. H. Slotta und R. Tschesche, B. **60**, 295 [1927].

indem der Säure-Wasserstoff bzw. ein Brom an das Kohlenstoffatom in Stellung 7 tritt, und der Ring-Sauerstoff dreiertig wird. Das Kohlenstoffatom in Stellung 6 trägt dann eine positive Überladung, und das Molekül vermag infolgedessen als Kation aufzutreten. Die Salze sind also als normale Oxoniumverbindungen zu formulieren. Am klarsten läßt sich dies im Falle des Phenylstoffes (VI) beweisen. Hierbei ist die Bildung einer Oxoniumverbindung nur möglich, wenn vorher die Hydroxylgruppe aus Stellung 6 beseitigt wird. Wirklich tritt diese mit dem Säure-Wasserstoffatom aus, und daraufhin kann die Salzbildung vor sich gehen. Da natürlich durch Brom das Hydroxyl nicht beseitigt werden kann, bleibt in diesem Falle die Bildung eines Perbromids aus. Umgekehrt liegt der Fall, wenn man die Doppelbindung im Äthylidenstoff (V) durch katalytische Hydrierung beseitigt: Mit Überchlorsäure kann der Stoff dann kein Salz mehr geben, wohl aber noch mit Brom ein Perbromid, das nur 3 Brom-Atome enthält. Die Oxonium-Struktur kann nämlich nur erreicht werden, wenn das hinderliche Wasserstoffatom aus 6 entfernt wird, und das geschieht einfach dadurch, daß es von dem vierten Brom-Atom herausoxydiert wird (VIIIa).

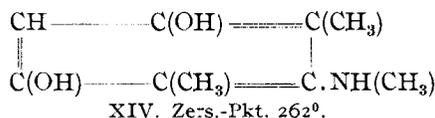
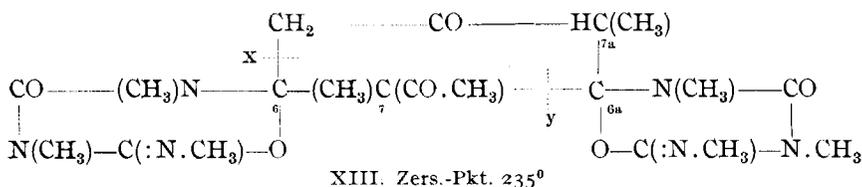
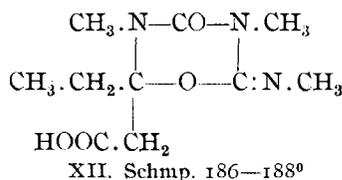
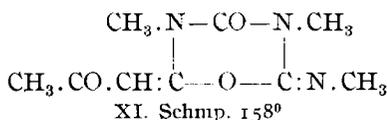


Die Doppelbindung als solche gibt Anlagerungs-, Polymerisations- und Kondensationsreaktionen. Was die ersteren angeht, so kann man die auffallend große Löslichkeit gerade dieser Stoffe damit in Zusammenhang bringen. Auch auf feste Anlagerungsverbindungen deutet hin, daß z. B. das aus wasserhaltigen Lösungsmitteln erhaltene Monohydrat des Äthyliden-1.3.5-oxdiazins (V) sein Krystall-Wasser selbst bei 12 mm Druck und 75° über Phosphorperoxyd noch nicht verliert. Auch mit Wasserstoffsperoxyd erhält man sehr feste Anlagerungsverbindungen, in denen ein Wasserstoffatom des Peroxyds an das Kohlenstoffatom in 7 und die $-\text{O}_2\text{H}$ -Gruppe nach 6 getreten ist. Im 6-Phenyl-6-oxo-1.3.5-oxdiazin (VI) muß natürlich erst wieder die Hydroxylgruppe mit einem Peroxyd-Wasserstoffatom austreten, bevor die $-\text{O}_2\text{H}$ -Gruppe sich an 6 anlagern kann. Das entsprechende Wasserstoffsperoxyd-Anlagerungsprodukt enthält auch in Wirklichkeit ein Wasser-Molekül weniger.

Die Polymerisationsneigung dieser Doppelbindungen zeigt sich besonders klar beim Äthyliden-1.3.5-oxdiazin (V), während beim

Methylenstoff (IV) keine festen Produkte dieser Art faßbar waren. Wenn man den Äthylidenstoff in der Grignard-Lösung länger kocht, so treten 2 Mol. zusammen (IX). Die Depolymerisation erfolgt beim Kochen des dimeren Produktes mit 30-proz. Überchlorsäure-Lösung oder Kochen mit Brom in Chloroform; man erhält so das Perchlorat bzw. Perbromid des monomeren Stoffes.

Kondensieren läßt sich die Doppelbindung des Äthylidenstoffes (V) mit Methylisocyanat, so daß man einen zweiten Diazinring erhält (X). Natürlich tritt das negative Stickstoffatom des Methylisocyanats an das ausgesprochen positive Kohlenstoffatom 6 des Ox Diazinringes, und ein zweites Isocyanat-Molekül schließt den neuen Sechsring.



Anlagerungs-, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen spielen an dieser Doppelbindung eine wichtige Rolle, wenn man auf den Methylen- oder Äthylidenstoff (IV und V) Essigsäure-anhydrid einwirken läßt. Man erhält sicherlich als erste Einwirkungsprodukte bei beiden Körpern einfache Anlagerungsverbindungen an die Doppelbindung so, daß die $-\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe an das Kohlenstoffatom in 6 und die $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ -Gruppe an das in 7 herantritt. Nun wird aber beim Methylenstoff der Essigsäurerest aus 6 mit einem Wasserstoffatom aus 7 abgespalten, so daß man einen Stoff der Formel XI erhält. Beim Äthylidenstoff dagegen spaltet sich der Essigsäurerest aus 6 mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe des nach 7 getretenen Acetyls ab. Es entsteht ein sehr labiler Viererling, der durch Wasser aufgespalten wird, und man erhält so eine Ox Diazin-essigsäure von der Formel XII. Wenn man nun bei dieser Umsetzung wenig Essigsäure-anhydrid, also hohe Äthyliden-ox Diazin-Konzentration anwendet, so geht die Reaktion zwischen zwei verschiedenen Molekülen vor sich. Es wird sozusagen aus der Kondensation eine kompliziertere Polymerisation (XIII). Es tritt aus der Stellung 6 des einen Moleküls die $-\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3$ -Gruppe mit einem Wasserstoffatom aus der Methylengruppe des Acetylrestes aus, der an die Stellung 7a des anderen Moleküls getreten war (s. bei x in Formel XIII). Außerdem wird dessen nach 6a getretener

—O.O.C.CH₃-Rest mit dem an und für sich reaktionsfähigen Wasserstoffatom aus 7 des anderen Moleküls abgespalten, so daß ein neuer Sechsring entsteht (s. bei y in Formel XIII).

Der Beweis für diese Formulierung der Acetylprodukte konnte folgendermaßen geführt werden: Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim 6-[Acetyl-methylen]-1,3,5-oxdiazin (XI). Dieses liefert nämlich beim Kochen mit Wasser glatt Aceton und Trimethylisocyanurat (III). Daß beim Ersatz der Kohlenstoffgruppen in Stellung 6 durch Sauerstoff diese Umlagerung in die symmetrische Konfiguration leicht erfolgt, wurde schon oben erwähnt.

Schwieriger war die Beweisführung bei den Acetylierungsprodukten des Äthylidenstoffes. Die Oxdiazin-essigsäure (XII) entsteht überhaupt erst, wenn man das nicht destillierbare und nicht zur Krystallisation zu bringende Öl, das man nach dem Abdestillieren des Essigsäure-anhydrids erhält, mit Wasser versetzt. Sie macht aus Carbonaten Kohlendioxyd frei, bildet Salze, sowie einen Methyl- und Äthylester. Die Essigsäure läßt sich aus ihr mit konz. Schwefelsäure bei 80° herauspalten. Wir haben dabei wieder ein Beispiel für den Einfluß des Ring-Sauerstoffatoms, das natürlich seine basischen Eigenschaften gegenüber der konz. Schwefelsäure geltend zu machen sucht. Nun kann aber die Oxonium-Struktur nur erreicht werden, wenn der Essigsäurerest aus 6 abgespalten wird. Mit der konz. Schwefelsäure wird also sogar die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gelöst und der Essigsäurerest der Neigung zur Oxonium-Struktur geopfert. Es ist dasselbe Bestreben, wie wir es schon oben fanden, als aus dem 6-Äthyl-1,3,5-oxdiazin der Wasserstoff durch Brom einfach herausoxydiert wurde, um das Perbromid zu bilden.

Mit nicht ganz der gleichen Sicherheit läßt sich die Konstitution des bimolekularen Acetylproduktes (XIII) beweisen, obgleich es uns gelang, durch den Abbau mit Lauge die beiden Oxdiazinringe zu zerstören, die Acetylgruppe zu verseifen und so zu einem Stoff (XIV) zu gelangen, dessen hoher Schmelzpunkt ihn als Ringkörper charakterisiert, der aber viel zu schwer zugänglich ist, als daß wir seine Struktur vorläufig sicher beweisen könnten. Daß er mit Eisenchlorid keine Phenol-Reaktion gibt, ist wohl aus seiner Schwerlöslichkeit erklärlich. Er enthält Doppelbindungen, und seine Löslichkeit in Lauge, aus der er durch schwache Säuren wieder gefällt wird, während er in starken Säuren löslich ist, seine Molekelgröße und seine Analysenzahlen weisen darauf hin, daß ihm die Formel XIV oder eine ähnliche zukommen muß. Nur um anschaulich zu sein, aber unter äußerstem Vorbehalt, möchten wir deshalb dieses Formelbild veröffentlichen.

Beschreibung der Versuche.

2-Methylimino-4-oxo-6-methylen 3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin (IV).

Darstellung: 50 g Methylisocyanat wurden mit 50 ccm wasserfreiem Äther gemischt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 1,5 g Triäthylphosphin versetzt. Nach einiger Zeit trat Polymerisation zu einer festen, weißen Masse ein. Nach 2 Stdn. wurde der überstehende Äther abgossen, das Polymerisationsprodukt zerkleinert und auf Ton getrocknet. Der Stoff wurde in 250 ccm Benzol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung das ausgeschiedene Trimethylisocyanurat abfiltriert. Die Benzol-Lösung,

die etwa 30 g 2-Methylimino-4.6-dioxo-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin enthält, wurde langsam unter Eis-Kochsalz-Kühlung zu einer Grignard-Lösung getropft, die aus 20 g Magnesium, 400 ccm Äther und 80 g Brommethyl bereitet worden war. Nachdem die Mischung bei Zimmer-Temperatur 1 Stde. gestanden hatte, wurde sie mit Eis versetzt und das Gemisch der ausgefallenen Magnesiumsalze mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Die Benzol-Äther-Schicht wurde noch 2-mal mit halbkonzentrierter Salzsäure ausgeschüttelt, dann wurden die wäßrigen Schichten vereinigt. Auf Zusatz von Überchlorsäure fiel ein weißes Salz aus, das abfiltriert wurde. Eis wurde mit Wasser und 8 g Kaliumacetat aufgeköcht, das ausgeschiedene Kaliumperchlorat entfernt und die Lösung 8-10-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Chloroforms hinterblieben weiße Krystalle, die aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst wurden. Ausbeute 8 g = 26% d. Th. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in Wasser. Aus Benzol lange Nadeln. Schmp. 140°.

0.1030 g Sbst.: 0.1870 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.0822 g Sbst.: 18.0 ccm N (21°, 755 mm, 23-proz. Lauge).

C₇H₁₁O₂N₃. Ber. C 49.7, H 6.5, N 24.9. Gef. C 49.5, H 7.0, N 24.7.

In ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd wurde daraus Trimethylisocyanurat erhalten. Eine Polymerisation zu einem dimolekularen Stoff konnte auch durch 7-stdg. Kochen in der Grignard-Lösung nicht erreicht werden. Konz. Salzsäure ist ohne Einwirkung. 5-stdg. Erhitzen mit Methylisocyanat im Rohre bei 100° ergab ein gelbrotes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen war.

Der Stoff liefert mit Überchlorsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat, das zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Zers.-Pkt. 260°.

0.2050 g Sbst.: 0.1056 g KClO₄ (nach F. Arndt und P. Nachtwey²⁾).

[C₇H₁₂O₂N₃:ClO₄]. Ber. ClO₄ 36.9. Gef. ClO₄ 37.0.

Molekülverbindung mit Wasserstoffsperoxyd: 2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-methylen-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit 8 g Perhydrol übergossen und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Es schieden sich bald rhomboedrische Krystalle ab, die zur Analyse bei 37.5° und 15 mm Druck getrocknet wurden. Zers.-Pkt. 100°. Ausbeute 1.5 g. Zersetzt sich beim Aufbewahren zu Trimethylisocyanurat. Liefert mit Kaliumbichromat in saurer Lösung blaue Überchromsäure, oxydiert zweiwertiges Eisen zu dreiwertigen und macht aus Kaliumjodid sofort Jod frei. Mit Überchlorsäure kann das Perchlorat des Ausgangsstoffes ausgefällt werden; die Lösung zeigt dann Wasserstoffsperoxyd-Reaktionen.

0.1086 g Sbst.: 0.1642 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 19.0 ccm N (21°, 751 mm, 23-proz. Lauge).

C₇H₁₃O₄N₃. Ber. C 41.4, H 6.4, N 20.7. Gef. C 41.2, H 6.9, N 21.0.

Tetrabromverbindung (VIII): 2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-methylen-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und solange Brom hinzugefügt, bis keine Ausfällung mehr stattfand und das Chloroform tief rotbarun gefärbt war. Es wurde ein gelbroter Stoff erhalten, der nach Trocknung auf Ton aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Gelbrote

²⁾ F. Arndt und P. Nachtwey, B. 59, 446 [1926].

Prismen mit schräger Endigung, die bei 15 mm Druck und 65° getrocknet wurden. Ausbeute 3 g. Zers.-Pkt. 150—152°.

0.1094 g Sbst.: 0.1680 g AgBr. — $C_7H_{11}O_2N_3Br_4$. Ber. Br 65.4. Gef. Br 65.35.

Verliert beim Kochen mit Wasser alles Brom; aus der Lösung kann mit Überchlorsäure das Perchlorat des Ausgangsstoffes wieder gefällt werden. Auch mit Jod kann ein ähnliches Produkt von schwarzgrüner Farbe erhalten werden.

2-Methylimino-4-oxo-6-[acetyl-methylen]-3,5-dimethyl-
1,3,5-oxdiazin (XI).

3 g 2-Methylimino-4-oxo-6-methylen-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden mit 30 g Essigsäure-anhydrid 1 Stde. gekocht. Darauf wurde das Anhydrid im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Essigester versetzt, wobei es krystallin wurde. Zur Analyse wurde aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Derbe Prismen mit schräger Endigung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Essigester und Ligroin. Schmp. 158°. Liefert beim Kochen mit Wasser quantitativ Trimethylisocyanurat und Aceton, das mit der Liebenschenschen Jodoform-Probe nachgewiesen wurde. Gibt mit Wasserstoffsperoxyd eine Molekülverbindung und mit Brom ein gelbrotes Perbromid. Ein Perchlorat und Phenylhydrazon konnten nicht erhalten werden.

2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3,5-dimethyl-
1,3,5-oxdiazin (V).

30 g 2-Methylimino-6-oxo-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden in ganz gleicher Weise wie bei der Methylenverbindung mit einer aus 20 g Magnesium, 250 ccm Äther und 85 g Bromäthyl bereiteten Grignard-Lösung umgesetzt. Da die Benzol-Äther-Schicht einen stark an Campher erinnernden Geruch hatte, ist anzunehmen, daß ein Teil des Oxdiazins der Biuret-Spaltung verfällt, und Triäthyl-carbinol daraus entsteht, wodurch sich auch die geringen Ausbeuten erklären. Bei gleicher Aufarbeitung wie beim Methylenstoff wurde nach Abdestillieren des Chloroforms ein Öl erhalten, daß bei 15 mm Druck im Säbelkolben destilliert werden konnte. Sdp.₁₅ 165—168°. Es erstarrte im Ansatz zu Krystallen, die nochmals destilliert und dann 2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Zuletzt wurden sie bei 15 mm Druck und 37.5° getrocknet. Ausbeute 15 g = 32% d. Th. Außerordentlich löslich in allen organischen Lösungsmitteln, am schwersten in Ligroin. Schmp. 110°.

0.0962 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.0824 g Sbst.: 16.7 ccm N (22.5°, 755 mm, 23-proz. Iauge).

$C_8H_{13}O_2N_3$. Ber. C 52.4, H 7.1, N 23.0. Gef. C 52.2, H 7.6, N 22.7.

Liefert mit Überchlorsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat, das aus heißem Wasser zur Analyse umkrystallisiert wurde. Zers.-Pkt. 240°.

0.1656 g Sbst.: 0.0802 g KClO₄. — $[C_8H_{14}O_2N_3]ClO_4'$. Ber. ClO₄ 35.1. Gef. ClO₄ 34.8.

In ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd tritt Oxydation zu Trimethylisocyanurat ein. Auch Benzoylperoxyd wirkt in der gleichen Weise. Mit 2-n. Natronlauge wird es nach kurzem Kochen unter Methylamin-Abspaltung zerstört. Gegen konz. Salzsäure ist es bei 5-stdg. Erhitzen beständig, und auch von alkohol. Methylamin-Lösung wird es nicht angegriffen. Aus nicht ganz wasser-freien Lösungs-

mitteln krystallisiert es mit 1 Mol. Wasser, das selbst bei 15 mm Druck und 75° über Phosphorpentoxyd nicht zu entfernen ist. Auch mit Chromsäure und Platinchlorwasserstoffsäure liefert es verhältnismäßig schwerlösliche Salze.

Molekülverbindung mit Wasserstoffsuroxyd: 2.5 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit 10 g Perhydrol übergossen und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der Stoff ging bald in Lösung, und nach einiger Zeit schieden sich rhomboedrische Krystalle ab, die bei 37.5° und 15 mm Druck getrocknet wurden. Ausbeute 2 g. Zers.-Pkt. 127°.

0.1034 g Sbst.: 0.1684 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.0858 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 749 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₅O₄N₃. Ber. C 44.2, H 6.9, N 19.4. Gef. C 44.4, H 7.2, N 19.4.

Zersetzt sich beim Aufbewahren in Trimethylisocyanurat und zeigt im übrigen die gleichen Eigenschaften wie das Wasserstoffsuroxyd-Anlagerungsprodukt des Methylenstoffes. Mit Blut entwickelt sich Sauerstoff, und beim intravenösen Injizieren tritt Ödem-Bildung ein.

2-Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin.

9 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit einer kolloiden Platin-Lösung als Katalysator unter einem Überdruck von 3 Atm. bei Zimmer-Temperatur und kräftigem Schütteln nach dem Verfahren von Skita hydriert³⁾. Es wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken des Platins durch Aufkochen mit Natriumsulfat wurde durch Ausschütteln mit Äther ein Öl erhalten. Sdp.₁₂ 176°. Nach 2-maliger Destillation erstarrte es. Schmp. 40°. Ausbeute 8 g. Ist in allen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich, ausgenommen in Ligroin. Liefert kein Perchlorat.

0.1302 g Sbst.: 0.2470 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 20.4 ccm N (21°, 755 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₅O₂N₃. Ber. C 51.9, H 8.1, N 22.7. Gef. C 51.7, H 8.3, N 22.5.

Tribromid (VIIIa): 1 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurde in 10 ccm Chloroform gelöst und so lange Brom hinzugefügt, bis das Chloroform eine tief rotbraune Farbe angenommen hatte. Die Lösung erwärmte sich alsbald, und beim Abkühlen schieden sich orange-gelbe Krystalle ab, die bei 12 mm Druck und 60° getrocknet wurden. Ausbeute 0.8 g Schmp. unter allmählicher Zers. 120°.

0.1424 g Sbst.: 0.1896 g AgBr. — C₈H₁₄O₂N₃Br₃. Ber. Br 56.6. Gef. Br 56.7.

Beim Kochen mit Wasser entweicht Brom, und aus der Lösung kann mit Überchlorsäure das Perchlorat des 6-Äthyliden-1.3.5-oxdiazins gefällt werden.

Tetrabromid (VIII): 1 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurde in 15 ccm Chloroform gelöst und so lange Brom hinzugefügt, bis keine Fällung mehr eintrat. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf Ton gestrichen und aus Eisessig umkrystallisiert.

³⁾ Für die Ausführung einiger Vorversuche sind wir Hrn. Dr. Schiemann-Hannover dankbar. Hrn. Prof. Skita und Hrn. Dr. Wulff, die uns bei der Schaffung einer modernen Hydrier-Apparatur im hiesigen Institute durch ihren Rat unterstützt haben, sei auch an dieser Stelle gedankt.

Büschelförmig zusammengewachsene Nadeln, die bei 65° und 15 mm Druck getrocknet wurden. Zers.-Pkt. 148–150°. Zeigt im übrigen die gleichen Eigenschaften wie das Perbromid des Methylenstoffes.

0.1280 g Sbst.: 0.1908 g AgBr. — $C_8H_{18}O_2N_2Br_4$. Ber. Br 63.6. Gef. Br 63.4.

Dimeres 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin (IX).

30 g des 2-Methylimino-4,6-dioxo-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazins wurden in schon angegebener Weise mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt, nur wurde die Lösung dann mit im ganzen ungefähr 500 ccm wasserfreiem Äther 8 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Nach Zersetzung der Magnesiumverbindung und Fällung des monomeren Stoffes mit Überchlorsäure wurde die wäßrige Schicht 5-mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der Benzol-Äther-Schicht und des Chloroforms hinterblieb ein Öl, aus dem durch Äther-Zusatz ein krystalliner, weißer Stoff erhalten wurde. Ausbeute 5 g. Zur Analyse wurde aus Wasser und aus Alkohol umkrystallisiert. Zers.-Pkt. 278°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Wasser, mäßig in Benzol. Aus Alkohol dreiseitige Prismen mit gerader Endigung.

0.1399 g Sbst.: 0.2683 g CO_2 , 0.0936 g H_2O . — 0.1122 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 742 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0982 g Sbst. in 20.39 g Naphthalin: $\Delta = 0.09^\circ$. $C_{16}H_{26}O_4N_6$. Ber. C 52.4, H 7.1, N 23.0, M 366. Gef. C 52.3, H 7.5, N 22.8, M 370.

Liefert bei kurzem Kochen mit 30-proz. Überchlorsäure das Perchlorat des Monomeren. Mit Brom in Chloroform-Lösung fällt alsbald das Perbromid des Monomeren aus. Mit Überchlorsäure bildet der dimere Stoff kein Salz. Er zeigt ebensowenig wie das 6-Methylen- und das 6-Äthyliden- oder das 6-Äthyl-oxdiazin am Gesamtfrosch wie am isolierten Frosch-Herzen eine Wirkung.

Umsetzung mit Methylisocyanat (X): 2.5 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden in 15 ccm Benzol gelöst, 6 g Methylisocyanat hinzugefügt und etwas trocknes Salzsäure-Gas eingeleitet. Dann wurde 5 Stdn. auf 100° in der Bombe erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Methylisocyanats und Benzols hinterblieb ein Öl, das auf Zusatz von Wasser teilweise krystallin wurde. Ausbeute 0.6 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Prismen mit schräger Endigung. Zers.-Pkt. 228–230°. Mäßig löslich in Benzol und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Gibt mit Überchlorsäure kein Salz, addiert kein Brom, Kaliumpermanganat wird in schwach saurer Lösung nicht entfärbt.

0.1110 g Sbst.: 0.1966 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.0836 g Sbst.: 17.4 ccm N (20°, 759 mm, 23-proz. Lauge).

$C_{12}H_{19}O_4N_5$. Ber. C 48.5, H 6.4, N 23.6. Gef. C 48.3, H 6.5, N 23.7.

2-Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin-6-essigsäure (XII).

10 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden mit 150 g Essigsäure-anhydrid 1½ Stdn. gekocht. Danach wurde das Essigsäure-anhydrid bei Unterdruck abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Wasser versetzt. Der Rückstand wurde 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, das Wasser bei 15 mm Druck verdampft und der ölige Rückstand mit Essigester versetzt, worauf sich daraus beim Reiben Krystalle abschieden, die zur Analyse noch aus Essigester und dann

aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. Ausbeute 5 g. Prismen mit dachförmiger Endigung. Schmp. 186—188°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Essigester, fast unlöslich in Benzol.

0.1236 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.0880 g Sbst.: 14.0 ccm N (21°, 743 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0198 g Sbst. in 0.1512 g Campher: Δ = 22°.
C₁₀H₁₇O₄N₃. Ber. C 49.4, H 7.0, N 17.3, M 243. Gef. C 49.4, H 7.2, N 17.6, M 238.

Liefert mit Überchlorsäure kein Perchlorat, Brom wird nicht addiert. Aus Carbonaten wird Kohlendioxyd freigemacht. Wird von Wasserstoff-superoxyd in 2-n. Natronlauge nicht oxydiert. Konz. Salzsäure ist ohne Einwirkung. Mit 50-proz. Kalilauge Zerstörung erst nach mehrstündigem Kochen. Beim kurzen Erwärmen mit etwas konz. Schwefelsäure auf 80° wird der Ausgangsstoff größtenteils zurückgebildet.

Methylester: 1.2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin-6-essigsäure wurden mit Diazo-methan methyliert. Ausbeute 1.0 g. Der Ester ist leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol und Wasser. Zur Analyse wurde er aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bei 15 mm Druck und 65° getrocknet. Nadeln. Schmp. 101°. Liefert ebenfalls kein Perchlorat.

0.1064 g Sbst.: 0.2000 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.0928 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 747 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₁H₁₉O₄N₃. Ber. C 51.3, H 7.4, N 16.3. Gef. C 51.3, H 7.6, N 16.6.

Äthylester: 3 g der Säure wurden mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit etwas Wasser versetzt, worauf er krystallin wurde. Ausbeute 2.5 g. Der Ester ist leicht löslich in Essigester, Alkohol und Benzol. Zur Analyse wurde er aus Wasser umkrystallisiert. Nadeln. Schmp. 110°.

0.1022 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 747 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₂H₂₁O₄N₃. Ber. C 53.1, H 7.75, N 15.5. Gef. C 52.8, H 7.9, N 15.7.

Dimeres Acetyl-2-methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin (XIII).

20 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden 8 Stdn. mit 45 g Essigsäure-anhydrid gekocht. Nach Abdestillieren des Anhydrids blieb ein Öl zurück, aus dem sich teils von selbst, teils nach Zusatz von 40 ccm Essigester Krystalle abschieden. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, leichter in Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6 g. Rhomboeder. Zers.-Pkt. 235°. Gibt mit Überchlorsäure und Brom kein Salz. Auch Kaliumpermanganat wird nicht entfärbt. Ist gegen Abrauchen mit konz. Salzsäure beständig. Diazo-methan wirkt nicht ein. Läßt sich mit alkohol. Salzsäure nicht verestern.

0.1196 g Sbst.: 0.2332 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.0872 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 748 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0120 g Sbst. in 0.1004 g Campher: Δ = 10°.
C₂₀H₃₀O₈N₆. Ber. C 53.3, H 6.7, N 18.6, M 450. Gef. C 53.2, H 6.8, N 18.6, M 478.

Abbau mit Natronlauge (zu Verbindung XIV).

2 g Dimeres Acetyl-2-methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden 15 Min. mit 2-n. Natronlauge gekocht. Nach dem Abkühlen und Ansäuern schieden sich weiße Krystalle ab, die aus Alkohol umgelöst wurden. Ausbeute 0.5 g. Schwer löslich in Wasser, mäßig in Alkohol, sehr schwer in Benzol. Rhomboeder. Zers.-Pkt. 262°. Kaliumpermanganat wird augenblicklich entfärbt. Brom wird nicht oder sehr schwer angelagert. Gibt kein Phenyl-hydrizon und keine Phenol-Reaktion mit Eisenchlorid.

0.0942 g Sbst.: 0.2232 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.0756 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 759 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0984 g Sbst. in 20.95 g Phenol: $\Delta = 0.21^\circ$.
 C₉H₁₃O₂N. Ber. C 64.6, H 7.8, N 8.4, M 167. Gef. C 64.6, H 7.8, N 8.4, M 161.

2-Methylimino-4-oxo-6-phenyl-6-oxy-3.5-dimethyl-
 1.3.5-oxdiazin (VI).

30 g 2-Methylimino-4.6-dioxo-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden in gleicher Weise wie bei der Methylenverbindung mit einer aus 24 g Magnesium, 250 ccm Äther und 157 g Brom-benzol bereiteten Grignard-Lösung umgesetzt. Nach Zersetzung mit Eis und Salzsäure wurde die wäßrige Schicht mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit Chloroform 3-mal ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde mit der Benzol-Äther-Schicht vereinigt und die Lösungsmittel verdampft. Es hinterblieb ein Öl, dem durch Schütteln mit Überchlorsäure-Lösung das Oxdiazin als Perchlorat entzogen wurde. Das Perchlorat (s. u.) wurde in Alkohol suspendiert, mit Kaliumacetat aufgeköcht und das ausgefallene Kaliumperchlorat abfiltriert. Der Alkohol wurde bei Unterdruck entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt, so daß das überschüssige Kaliumacetat und die Essigsäure in Lösung gingen, während das Oxdiazin zurückblieb. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Würfel mit teilweise abgeschrägten Ecken. Ausbeute 26 g = 60% d. Th. Zers.-Pkt. 162°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, mäßig in Benzol und sehr schwer löslich in Wasser. Es wird beim Kochen in der Grignard-Lösung völlig zerstört, wobei größere Mengen Triphenyl-carbinol auftreten. Es tritt offenbar Biuret-Spaltung ein, und das entstehende Kohlendioxyd wird in der Grignard-Lösung in Triphenyl-carbinol verwandelt.

0.1000 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.0818 g Sbst.: 12.2 ccm N (20.5°, 751 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₂H₁₆O₃N₃. Ber. C 57.8, H 6.0, N 16.9. Gef. C 57.6, H 6.5, N 16.8.

Gibt ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat, das aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Zers.-Pkt. 286°.

0.2008 g Sbst.: 0.0850 g KClO₄. — [C₁₂H₁₄O₂N₃]·ClO₄'. Ber. ClO₄ 30.0. Gef. ClO₄ 30.4.

2-Methylimino-4-oxo-6-phenyl-6-oxy-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin addiert kein Brom. Mit Essigsäure-anhydrid wurde nur ein Harz erhalten, aus dem keine Krystalle zu gewinnen waren. Von Wasserstoffsperoxyd wird es in ammoniakalischer Lösung nicht oxydiert. Gegen Kochen mit 2-n. Natronlauge ist es beständig. Erst mit 50-proz. Kalilauge wird es in der Hitze unter Methylamin-Entwicklung zerstört. Diazo-methan wirkt nicht ein.

Molekülverbindung mit Wasserstoffsperoxyd: 2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-phenyl-6-oxy-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 10 g Perhydrol über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser fiel ein weißer, krystalliner Stoff aus, der aus Benzol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 1.5 g. Nadeln. Zers.-Pkt. 245°. Ist beim Aufbewahren beständig. Zeigt sonst alle Eigenschaften einer Wasserstoffsperoxyd-Molekülverbindung. Aus der Lösung in Eisessig wird mit Überchlorsäure das Perchlorat des Ausgangsstoffes wieder gefällt.

0.1036 g Sbst.: 0.2070 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.0868 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 751 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1224 g Sbst. in 15.19 g Naphthalin: $\Delta = 0.22^\circ$.

C₁₂H₁₆O₄N₃. Ber. C 54.3, H 5.7, N 15.8, M 265. Gef. C 54.5, H 6.0, N 16.0, M 257.