

180. K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, V.: Kondensationen mit Methylisocyanat, im besonderen mit Blausäure.

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

(Eingegangen am 18. März 1927.)

Vor kurzem berichteten wir¹⁾ über die Kondensation von Methylisocyanat mit Kohlendioxyd unter dem Einfluß von Triäthylphosphin und erwähnten dabei schon, daß wir mit Kohlenoxysulfid den entsprechenden Schwefelkörper nicht erhalten konnten. Es war also auch nicht sehr wahrscheinlich, daß Methylisocyanat sich mit Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl oder gar Stoffen wie Acetonitril, Nitro-methan und Chinon vereinigen würde. Alle diese Versuche wurden trotzdem unternommen. Sie waren ebenso erfolglos wie die mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Acetylen, Äthylen und Amylen. Aussichtsreicher erschienen uns die Einwirkung von Aldehyden, Aldo-ketenen, Kohlensuboxyd und die der Cyansäure. Bei diesen Stoffen überwiegt aber die Polymerisationsneigung über ihre Kondensationsfreudigkeit so stark, daß wir nur ihre Polymeren neben Trimethylisocyanurat erhielten. Von den sog. Keto-ketenen, deren Polymerisationsneigung geringer ist, untersuchten wir das Dimethyl- und das Diphenyl-keten, ohne eine Kondensation mit Methylisocyanat erreichen zu können. Wir konnten bei den Ketenen also ähnliche, frühere Versuche H. Staudingers²⁾ durchaus bestätigen.

Es schien uns anfangs, als ob wir mit Diazo-methan ein neues Kondensationsprodukt fassen könnten. Es wäre an ein methyliertes Triazolon zu denken gewesen, aber der amorphe Stoff, den wir einmal erhielten, löste sich in keinem Lösungsmittel, war nicht zu kristallisieren und ging nur mit Säure unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Trotzdem wir bei der Reaktion möglichst jede Spur Feuchtigkeit ausschlossen, erhielten wir immer nur Methyl-carbaminsäure-methylester $\text{CH}_3\text{.NH.COOCH}_3$. Dieser braucht sich aber nicht durch den Zerfall eines Methyl-triazolons gebildet zu haben. Es kann durch Wasser-Anlagerung an das Methylisocyanat Methyl-carbaminsäure entstehen, die einfach methyliert wird. Auch hier glauben wir also an keine Kondensation.

Anders wird nun aber die Sachlage, wenn man auf Methylisocyanat unter dem Einfluß von Triäthylphosphin Stoffe einwirken läßt, die an einen Stickstoffatom reaktionsfähigen Wasserstoff und Lückenbindungen besitzen, wie Stickstoffwasserstoffsäure, Blausäure, Cyanamid und ähnliche. Nur das Kohlendioxyd¹⁾ macht eine Ausnahme von dieser Regel; im übrigen scheint durch sie der Bezirk dieser Reaktion scharf abgegrenzt zu sein.

Die Stickstoffwasserstoffsäure reagiert mit Isocyanaten, wie E. Oliveri-Mandalà und F. Noto³⁾ bereits fanden, auch schon ohne Triäthylphosphin. Wir erhielten in gleicher Weise das von ihnen beschriebene Methylamino-ameisensäure-azid (I). Mit Triäthylphosphin entstand aber ein hochschmelzender Stoff, dessen Eigenschaften und Analyse ihn

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

2) H. Staudinger und E. Geiger, Helv. chim. Acta **8**, 306 [1925].

3) E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, Gazz. chim. Ital. **43**, I 514 [1913].

Aus 2 Mol. eines Isocyanats mit 1 Mol. Blausäure erhält man zweifach substituierte Allophanylcyanide (VIII). Mit Phenylisocyanat haben W. Dieckmann und H. Kämmerer⁵⁾ und mit Carboxäthyl-isocyanat O. Diels und E. Jacobi⁷⁾ diese Reaktion unter Alkaliwirkung durchgeführt. Die Kondensation von Methylisocyanat läßt sich wiederum nur mit Triäthylphosphin bewirken. Das entstehende *N,N'*-Dimethyl-allophanylcyanid (VIII) gibt genau die gleichen Umsetzungen wie der Diphenylstoff. Man erhält mit Säuren die Dimethyl-parabansäure (das Cholesterophan) in so glatter Reaktion, daß dieser Weg zur präparativen Gewinnung in Frage kommt. Ebenso glatt entsteht mit Soda-Lösung *N,N'*-Dimethyl-oxamid. Schwefelwasserstoff und Wasser läßt sich ebensowenig wie beim entsprechenden Diphenylstoff einlagern. Das gerade war der Grund dafür, daß W. Dieckmann und H. Kämmerer⁵⁾ an der offenen Formel ihres Phenylstoffes zweifelten. Auch O. Diels und E. Jacobi⁷⁾ lassen für ihren aus Carboxäthylisocyanat gewonnenen Stoff diese Frage offen. Es gelang uns nun aber, aus unserem Dimethyl-allophanylcyanid, das diesen Stoffen sonst vollständig entsprach, ein Amidoxim (IX) zu erhalten. Das ist aber nur möglich, wenn dem Stoff die offene Formel zukommt, wenn man nicht an eine Aufspaltung des Ringes unter diesen Bedingungen glauben will. Wie wir noch prüfen, gibt zwar das Diphenyl-allophanylcyanid kein Amidoxim, aber aus Analogie-Gründen dürfte auch bei ihm wohl die offene Formel vorzuziehen sein.

Unsere Kondensationsversuche von Methylisocyanat mit Cyanamid haben Stoffe ergeben, deren völlige Aufklärung in einiger Zeit zu erwarten steht.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Methylisocyanat mit Diazo-methan.

Eine Lösung von 5 g Diazo-methan in 150 ccm wasser-freiem Äther wurde mit Natriumdraht getrocknet und dann 10 g durch Chlorcalcium getrocknetes Methylisocyanat hinzugefügt. Nach Zugabe von 2 g Triäthylphosphin blieb die Lösung verschlossen bis zum nächsten Tage im Eisschrank stehen. Nach Abdestillieren des Äthers und Abfiltrieren einiger ausgeschiedener Flocken hinterblieben wechselnde Mengen Methyl-carbaminsäure-methylester. Sdp.₁₀ 61°. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

0.1042 g Subst.: 0.1550 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₃H₇O₂N. Ber. C 40.4, H 7.8. Gef. C 40.6, H 8.1.

Die abgeschiedenen Flocken wogen 0.2 g. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Mit Säuren gingen sie unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung.

Kondensation von Methylisocyanat mit Stickstoffwasserstoffsäure: Darstellung von Methylamino-ameisensäure-azid (I).

Zu 10 g Natriumazid wurde eine Mischung aus 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser langsam zugetropft. Die entstandene Stickstoffwasserstoffsäure wurde im Kohlensäure-Strom über Chlorcalcium in eine Vorlage geleitet, die mit 50 ccm wasser-freiem Äther beschickt und auf -80° gekühlt war. Zu dieser ätherischen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure wurden langsam etwa 5 g Methylisocyanat getropft und das Ganze

7) O. Diels und E. Jacobi, B. **41**, 2392 [1908].

langsam auf Zimmer-Temperatur gebracht. Am nächsten Tage wurden der Äther und überschüssiges Methylisocyanat abdestilliert. Ausbeute etwa 5 g. Schmp. 46°, wie E. Oliveri-Mandalà und F. Noto³⁾ angeben.

Kondensation in Gegenwart von Triäthylphosphin (IV): In eine mit 50 ccm absol. Äther und 2 g Triäthylphosphin beschickte Vorlage, die auf -80° gekühlt war, wurde ebenso wie oben entwickelte Stickstoffwasserstoffsäure geleitet. Zu dieser Mischung wurden sehr vorsichtig Tropfen für Tropfen etwa 5 g Methylisocyanat hinzugefügt und das Gemisch im Laufe von 12 Stdn. auf Zimmer-Temperatur gebracht. Nach Verdampfung des Äthers, Abkühlen des hinterbleibenden Öls und Anreiben schieden sich Krystalle aus, die aus Alkohol umgelöst wurden. Ausbeute 0.5⁷ g. Büschelförmig zusammengewachsene Nadeln. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Zers.-Pkt. 228°. Gegen Wasser unbeständig.

Die noch durch etwas Trimethylisocyanurat verunreinigte Substanz ergab:

0.0854 g Sbst.: 0.0982 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 0.0706 g Sbst.: 33.3 ccm N (23°, 751 mm, 23-proz. Lauge).

C₄H₈ON₆. Ber. C 30.8, H 5.1, N 53.8. Gef. C 31.4, H 6.6, N 52.3.

Kondensation von Methylisocyanat mit Blausäure: Darstellung von Methylamino-formylcyanid (V).

10 g Methylisocyanat wurden mit 5 g wasser-freier Blausäure gemischt, 10 ccm wasser-freier Äther hinzugefügt und so lange Triäthylphosphin zutropft, bis unter Erwärmung die Kondensation eintrat, wozu ungefähr 1 g nötig ist. Das Reaktionsprodukt wurde aus Tetrachlorkohlenstoff, dann aus Ligroin und nochmals aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bei 37.5° und 12 mm Druck getrocknet. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Aus Tetrachlorkohlenstoff lange Nadeln. Ausbeute 12 g = 80% d. Th. Schmp. 80°.

0.1176 g Sbst.: 0.1850 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 0.1006 g Sbst.: 30.1 ccm N (22°, 746 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0960 g Sbst. in 20.05 g Benzol: $\Delta = 0.28^{\circ}$

C₃H₄ON₂. Ber. C 42.9, H 4.8, N 33.3, M 84. Gef. C 42.9, H 5.3, N 33.2, M 87.

Beim trocknen Erhitzen zerfällt der Stoff wieder in Methylisocyanat und Blausäure. Beim Kochen mit 2-n. Natronlauge liefert er Ammoniak, Methylamin und Oxalsäure, die als Calciumsalz nachgewiesen wurde.

Umsetzung zu *N* ^{β} -Methyl- α -thio-oxamid (VI): 1 g Methylaminoformylcyanid wurde in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es schieden sich bald gelbe Prismen aus. Ausbeute 1 g. Schwer löslich in Äther, Wasser und kaltem Alkohol. Beim Erhitzen tritt vor dem Schmelzen zwar Dunkelfärbung, die sich beim Erkalten wieder aufhellt, ein, aber keine Zersetzung, wie A. Weddige⁸⁾ angibt. Schmp. 127°.

Umsetzung zu *N*-Monomethyl-oxamid (VII): 1 g Methylaminoformylcyanid wurde in 10 ccm 2-n. Soda-Lösung gelöst und mit Wasserstoffsperoxyd unter Eiskühlung versetzt. Nach kurzer Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 0.9 g. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und in Wasser. Weiße Nadeln. Schmp. 235°. (O. Wallach⁹⁾ gibt 227—229° an.)

⁸⁾ A. Weddige, Journ. prakt. Chem. [2] 9, 140 [1874].

⁹⁾ O. Wallach, A. 184, 70 [1877].

Darstellung von *N,N'*-Dimethyl-allophanylcyanid (VIII).

Zu einer Mischung von 20 g Methylisocyanat, 4 g wasser-freier Blausäure und 10 ccm wasser-freiem Äther wurde so lange Triäthylphosphin (etwa 1.5 g) hinzugefügt, bis unter Erwärmung Kondensation eintrat. Das gelbgefärbte Reaktionsprodukt wurde in wäßriger Lösung mit Tierkohle entfärbt und durch Krystallisation aus Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff rein erhalten. Ausbeute 18 g = 85% d. Th., auf Blausäure berechnet. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol, mäßig in Tetrachlorkohlenstoff und schwer in Äther. Aus Tetrachlorkohlenstoff ganz schwach gelb gefärbte Krystalle von undeutlicher Form. Schmp. 113—115°.

0.1058 g Sbst.: 0.1648 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.0720 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 738 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1034 g Sbst. in 20.35 g Benzol: Δ = 0.19°.

C₈H₇O₂N₃. Ber. C 42.5, H 4.9, N 29.8, M 141. Gef. C 42.5, H 5.4, N 29.7, M 136.

Umsetzung zu *N,N'*-Dimethyl-oxamid, CH₃.NH.CO.CO.NH.CH₃: 1 g Dimethyl-allophanylcyanid wurde mit 10 ccm 2-n. Soda-Lösung zur Trockne verdampft und der verbleibende Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen. Beim Abkühlen schieden sich weiße Nadeln aus, die bei 212° schmolzen. Ausbeute 0.9 g. Sie lieferten beim Kochen mit 2-n. Natronlauge Oxalsäure und Methylamin.

Umsetzung zu Dimethyl-parabansäure: 1 g Dimethyl-allophanylcyanid wurde mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der verbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Glänzende Blättchen. Schmp. 155°. Liefert mit Bleiacetat und Ammoniak sofort Bleioxalat.

Amidoxim des Dimethyl-allophanylcyanids (IX).

2 g Cyanid wurden in etwa 50 ccm Methylalkohol gelöst und dazu unter Eiskühlung eine Hydroxylamin-Lösung gefügt, die aus 1 g Hydroxylammoniumchlorid und 0.3 g Natrium hergestellt worden war. Nachdem die Mischung 2 Stdn. im Eis gestanden hatte, wurde der Methylalkohol bis auf 10 ccm bei vermindertem Druck eingeengt. Der nun auskrystallisierende weiße Stoff wurde aus absol. Alkohol umgelöst. Ausbeute 1 g. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Äther und Benzol. Zers.-Pkt. 125°. Fällt aus Silbernitrat-Lösung augenblicklich freies Silber als Spiegel.

0.1014 g Sbst.: 0.1294 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.0746 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 749 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₀O₃N₄. Ber. C 34.5, H 5.7, N 32.2. Gef. C 34.8, H 6.1, N 32.4.