

Eckhard Allenstein und Rainer Fuchs<sup>1)</sup>

## Über den *N*-Cyanimidokohlensäure-diäthylester und *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoffe

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 3. März 1967)

Die Umsetzung des Imidokohlensäure-diäthylesters mit Cyanamid führte in Gegenwart von Chlorwasserstoff zum *N*-Cyanimidokohlensäure-diäthylester (4), während sich bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoff (9) bildete. Die analogen Reaktionen mit Malodinitril anstelle von Cyanamid führten zum Dicyanketen-diäthylacetal (18) bzw. zum 1-Amino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthylen (19). 4 lagert sich thermisch leicht in den *N*-Äthyl-*N*-cyan-carbamidsäure-äthylester (5) um und bildet mit Ammoniak, Methyl- und Dimethylamin die *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoffe 9, 7 und 8, deren weitere Umsetzung mit Ammoniak und Aminen nicht in allen Fällen zu den erwarteten *N*-Cyan-guanidin-Derivaten führte. So verlief z. B. die Reaktion des *N,N*-Dimethyl-*O*-äthyl-*N'*-cyan-isoharnstoffs (8) mit Ammoniak und Methylamin unter Substitution der Äthoxy- und der Dimethylaminogruppe. Das IR-Spektrum von 4 wurde gemeinsam mit dem des *N*-Chlorimidokohlensäure-diäthylesters zugeordnet.

Die von Middleton und Engelhardt<sup>2)</sup> dargestellten Dicyanketen-dialkylacetale (1) haben als reaktionsfähige Ausgangsprodukte zur Darstellung interessanter Verbindungen gedient<sup>3)</sup>. Da wir die Feststellung von Birckenbach und Huttner<sup>4)</sup> bestätigt fanden<sup>5-7)</sup>, nach der C(CN)<sub>2</sub>- und N—CN-Gruppen chemisch weitgehend ähnlich sein sollen, lagen Versuche zur Darstellung der bisher noch nicht bekannten *N*-Cyanimidokohlensäure-dialkylester (2) nahe, die in ihren chemischen Eigenschaften 1 weitgehend entsprechen sollten.



Die in Analogie zur von Berg<sup>8)</sup> beschriebenen Darstellung von Dialkylcyanamiden aus Dialkyl-monochloraminen durchgeführte Umsetzung von *N*-Chlorimidokohlen-

<sup>1)</sup> Diplomarb. und Teil der der Techn. Hochschule Stuttgart einzureichenden Dissertat. von R. Fuchs.

<sup>2)</sup> W. J. Middleton und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2788 (1958).

<sup>3)</sup> W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman und V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2795 (1958).

<sup>4)</sup> L. Birckenbach und K. Huttner, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 1 (1930).

<sup>5)</sup> E. Allenstein, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 265 und 276 (1963).

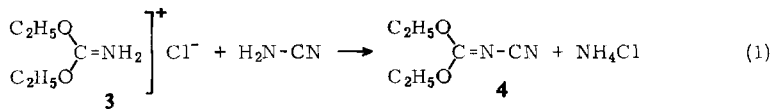
<sup>6)</sup> E. Allenstein, Chem. Ber. **96**, 3230 (1963).

<sup>7)</sup> E. Allenstein und P. Quis, Chem. Ber. **96**, 2918 (1963).

<sup>8)</sup> A. Berg, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **116**, 327 und 887 (1893); Ann. Chimie Physique [7] **3**, 350 (1894).

säure-diäthylester<sup>9,10</sup>) mit Kaliumcyanid in methanol. Lösung führte nicht zum *N*-Cyan-imidokohlensäure-diäthylester (**4**). Anstelle von **4** bildete sich bei dieser Umsetzung der Imidokohlensäure-diäthylester. Entsprechende Substitutionen von Halogen durch Wasserstoff sind bereits bei Umsetzungen von *N*-halogenierten Acylaniliden, Benzoylimidoestern<sup>11</sup>) und Amidinen<sup>12</sup>) mit Alkalicyaniden in Äthanol beobachtet worden. Während aber *Goerdeler* und *Loevenich*<sup>12</sup>) die Substitution des Chlors durch eine Cyangruppe in *N*-Chlor-amidinen mit Silbercyanid in inerten organischen Lösungsmitteln gelang, fand unter gleichen Bedingungen mit *N*-Chlor-imidokohlensäure-diäthylester keine Reaktion statt. Auch das zur Substitution von Chlor durch Cyangruppen oft geeignete Trimethylcyansilan<sup>13</sup>) reagierte nicht mit *N*-Chlor-imidokohlensäure-diäthylester.

Die Darstellung von **4** gelang dagegen nach Gl. (1) in Analogie zu einem von *Huffman* und *Schaefer*<sup>14</sup>) beschriebenen Verfahren, nach dem die Umsetzung von Imidiumester-chloriden mit Cyanamid in methanol. Lösung zu *N*-Cyan-imidoestern und Ammoniumchlorid führt. Ohne vorherige Isolierung des sehr hygroskopischen Chlorids **3**<sup>9,15</sup>) setzten wir Imidokohlensäure-diäthylester<sup>9</sup>) mit Chlorwasserstoff und Cyanamid in äquimolaren Mengen oder mit Cyanamid-dihydrochlorid (Chlorformamidiniumchlorid<sup>16</sup>) und Cyanamid im Molverhältnis 2:1:1 bei 0° in absol. Methanol oder Äthanol um und erhielten ein **4** enthaltendes Öl, das sich nach Gl. (1) gebildet hatte.



Die Abtrennung von **4** aus diesem Öl durch Destillation war nicht möglich, da selbst im Vakuum einer Quecksilber-Diffusionspumpe bei Badtemperaturen um 80° eine teilweise Umlagerung gemäß Gl. (2) eintrat, die im Verlaufe weniger Stunden bei 140–150° quantitativ unter Bildung von *N*-Äthyl-*N*-cyan-carbamidsäure-äthylester (**5**) verlief. **5** ist bereit von *Baessler*<sup>17</sup>) durch Umsetzung von Äthyljodid mit dem Kaliumsalz des *N*-Cyan-carbamidsäure-äthylesters dargestellt worden, doch hat man für das Reaktionsprodukt später auch die Struktur **4** diskutiert<sup>18</sup>). In den übereinstimmenden IR-Spektren der Verbindungen von *Baessler* und des Umlagerungspro-

<sup>9</sup>) *T. Sandmeyer*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 862 (1886).

<sup>10</sup>) *J. Houben* und *R. Zivadinovitsch*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2352 (1936).

<sup>11</sup>) *E. Slosson*, Amer. chem. J. **29**, 289 (1903).

<sup>12</sup>) *J. Goerdeler* und *D. Loevenich*, Chem. Ber. **86**, 890 (1953).

<sup>13</sup>) *T. A. Bither*, *W. H. Knoth*, *R. V. Lindsey jr.* und *W. H. Sharkey*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4151 (1958).

<sup>14</sup>) *K. R. Huffman* und *F. C. Schaefer*, J. org. Chemistry **28**, 1816 (1963).

<sup>15</sup>) *J. Houben* und *E. Schmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2447 (1913).

<sup>16</sup>) *M. Kuhn* und *R. Mecke*, Chem. Ber. **94**, 3016 (1961).

<sup>17</sup>) *P. Baessler*, J. prakt. Chem. [2] **16**, 159 (1877).

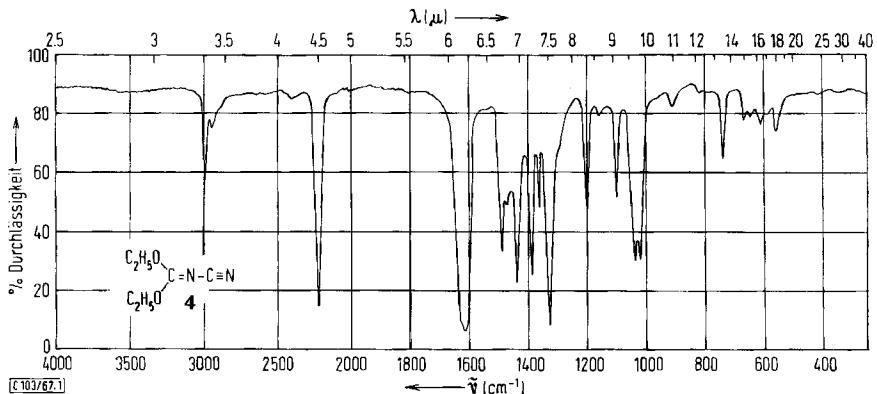
<sup>18</sup>) *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 3, S. 81, Verlag Julius Springer, Berlin 1921.

dukts von **4** tritt eine sehr intensive Absorptionsbande bei 1750/cm auf, die nur der Valenzschwingung der Carbonylgruppe von **5**, jedoch nicht der mit einer CN-Dreifachbindung konjugierten C=N-Bindung von **4** zugeordnet werden kann.

Wir erhielten **4** schließlich mit Ausbeuten von 63–69% aus der Lösung des **4** enthaltenden Öls in Methylenechlorid (nach Ausschütteln der Verunreinigungen mit Wasser).

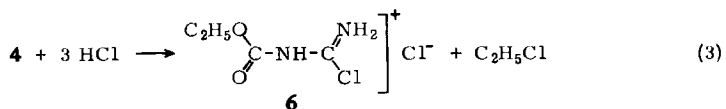
Beim Versuch zur Darstellung von **4** durch Umsetzung des Imidiumkohlen säure-diäthylester-hexachloroantimonats(V)<sup>19)</sup> mit Cyanamid in Methylenechlorid in Analogie zu Gl. (1) konnte keine Reaktion beobachtet werden, obwohl beide Komponenten in Methylenechlorid gut löslich sind.

Das IR-Spektrum von **4** zeigt die Abbild. Die Banden-Zuordnung (Tab. 1) wurde durch Vergleich mit verwandten Verbindungen<sup>19)</sup> erleichtert.



IR-Spektrum des *N*-Cyan-imidokohlensäure-diäthylesters (**4**) (flüssig als Kapillarschicht zwischen CsBr-Scheiben)

Aus einer mit Chlorwasserstoff gesätt. absol. äther. Lösung von **4** schieden sich nach mehrtägigem Stehenlassen farblose Nadeln aus, die analyt. den Erwartungen für das nach Gl. (3) gebildete *N*-Äthoxycarbonyl-chlorformamidinium-chlorid (**6**) entsprachen. Bei dieser Umsetzung war die Bildung von **6** zu erwarten, da die Reaktion des **4** analogen Dicyanketen-diäthylacetals (**1**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) zum 2-Chlor-2-amino-1-cyan-acrylsäure-äthylester<sup>20)</sup> führt, der mangels einer Amidinogruppe nicht in ein **6** entsprechendes Hydrochlorid überzugehen vermag.



Die IR-Spektren von **6** und einer durch Umsetzung von *N*-Cyan-carbaminsäure-äthylester mit Chlorwasserstoff erhaltenen Verbindung gleicher Bruttozusammensetzung<sup>21)</sup> waren nur ähnlich, aber nicht identisch. Erst nach Umsetzung beider Verbindungen mit Antimon(V)-chlorid wurden analyt. und IR-spektroskopisch identische

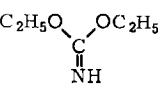
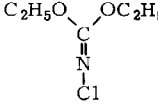
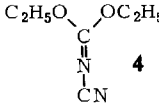
<sup>19)</sup> E. Allenstein und A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 113 (1966).

<sup>20)</sup> E. Allenstein und P. Quis, Chem. Ber. **96**, 1035 (1963).

<sup>21)</sup> E. Allenstein und W. Ihlein, unveröffentlicht.

Hexachloroantimonate(V) von **6** ( $\text{SbCl}_6^-$  statt  $\text{Cl}^-$ ) erhalten. Hiernach kann vermutet werden, daß es sich bei den Kationen der beiden Chloride **6** um geometrische Isomere handelt, deren Existenz eine Folge der durch Mesomerie behinderten freien Drehbarkeit um alle C—N-Bindungen sein kann. Auf beiden zuvor beschriebenen Wegen wurden mit Bromwasserstoff ebenfalls IR-spektroskopisch nicht identische *N*-Äthoxy-carbonyl-bromformamidinium-bromide erhalten.

Tab. 1. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden des Imidokohlensäure-diäthylesters<sup>19)</sup> sowie des *N*-Chlor- und *N*-Cyan-imidokohlensäure-diäthylesters im NaCl-Bereich

Zuordnung			
$\nu_{\text{NH}}$	3354 m	—	—
$\nu_{\text{CH}}$	{ ?	2990 m 2940 s 2920 s	2995 s—m 2945 s
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	—	—	2220 st
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	1655 sst	1614 sst	1613 sst
$\delta_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$	{ 1479 m 1445 s—m 1410 m 1373 st	1472 s—m 1437 s—m 1414 m—st 1372 st 1360 m	1488 m—st 1472 s 1434 m—st 1387 m—st 1362 s—m
$\nu_{\text{CO}_2}$ antisymm.	1307 sst	1308 st—sst	1326 st
$\gamma_{\text{CH}_2}$	{ 1167 s, b	1190 ss 1145 s—m 1115 m 1105 m	1200 m 1146 s
$\gamma_{\text{NH}}$	1112 s—m	—	—
$\nu_{\text{O}-\text{C}-\text{C}}$ antisymm.	1066 st—sst	1075 st	1097 m
$\nu_{\text{O}-\text{C}-\text{C}}$ symm.	1018 st	1027 st	1038 m—st
$\nu_{\text{N}-\text{C}}$	—	—	1019 m—st
$\nu_{\text{CO}_2}$ symm.	883 s—m	908 s	907 s
$\gamma_{\text{CH}_2}$	{ 850 s—m	858 ss 810 ss	815 ss
$\delta_{\text{CO}_2/\text{OCN}}$	733 m	726 m	735 s—m
$\nu_{\text{N}-\text{Cl}}$	—	698 m	—

Die Umsetzung von **4** mit Ammoniak bzw. Methylamin in wäßr. und mit Dimethylamin in absol. äthanol. Lösung im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur verlief exotherm unter Substitution einer Äthoxygruppe und Bildung von *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoff (**9**)<sup>5,22)</sup> bzw. seiner bisher noch nicht beschriebenen *N'*-methyl- oder *N',N'*-dimethyl-substituierten Derivate **7** und **8**. Die Darstellung des bereits bekannten *O*-Äthyl-*N*-phenyl-*N'*-cyan-isoharnstoffs<sup>23)</sup> aus **4** und Anilin gelang dagegen nicht; auf unübersichtlichem Wege wurde *N,N'*-Diphenyl-harnstoff erhalten. **7** konnte auch

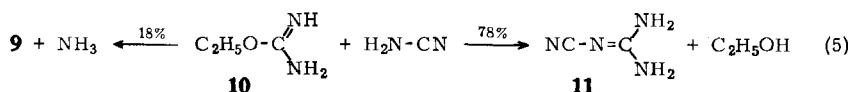
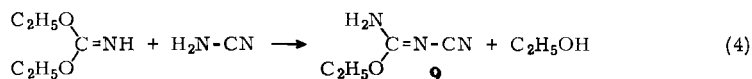
<sup>22)</sup> W. Madelung und E. Kern, Liebigs Ann. Chem. **427**, 1 (1922).

<sup>23)</sup> A. Kämpf, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1681 (1904).

in Analogie zu der von *Kämpf*<sup>23)</sup> zur Darstellung des *N'*-Phenyl-Derivats beschriebenen Methode durch Umsetzung von Methylsenfö, Disilbercyanamid und Äthanol erhalten werden.

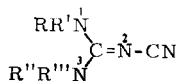


Analog zu den von *Huffman* und *Schaefer*<sup>24)</sup> zur Darstellung von *N*-Cyan-amidinen durch Umsetzung von Imidoestern mit Cyanamid oder Amidinium-chloriden mit Natriumhydrogencyanamid benutzten Reaktionen konnte **9** außerdem folgendermaßen dargestellt werden: Die Umsetzung des Imidokohlensäure-diäthylesters mit einer äquimolaren Menge Cyanamid in absol. Äthanol, die in Gegenwart von Chlorwasserstoff nach Gl. (1) zur Bildung von **4** führt, ergab bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff nach Gl. (4) mit 66% Ausb. **9**. Die Reaktion von *O*-Äthyl-isoharnstoffhydrochlorid (**10**·HCl) mit Natriumhydrogencyanamid in absol. alkohol. Lösung, bei der es nach Bildung von Natriumchlorid zur Umsetzung von **10** mit Cyanamid kam, verlief bevorzugt unter Substitution der Äthoxygruppe zu Cyanguanidin (**11**, 78%), während **9** nur zu 18% entstand (Gl. (5)). Im Gegensatz zu **10** reagierte dessen Hydrochlorid wegen der Stabilisierung seines Kations durch Mesomerie nicht mit Cyanamid.



Aus den *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoffen **7**, **8** und **9** sollte durch Umsetzung mit Ammoniak, Mono- und Dimethylamin jeweils unter Substitution der Äthoxygruppe die systematische Reihe **11**–**16** von Cyanguanidinen dargestellt werden können. Mit

Tab. 2. Cyanguanidine **11**–**16**



R	R'	R''	R'''	Darstellungsmöglichkeiten	Literatur
<b>11</b>	H	H	H	<b>9</b> + NH <sub>3</sub>	
<b>12</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	<b>9</b> + NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> oder <b>7</b> + NH <sub>3</sub>	25–27)
<b>13</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<b>9</b> + NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> oder <b>8</b> + NH <sub>3</sub>	26)
<b>14</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	<b>7</b> + NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	28,29)
<b>15</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>7</b> + NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> oder <b>8</b> + NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	unbekannt
<b>16</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>8</b> + NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7)

24) K. R. Huffman und F. C. Schaefer, J. org. Chemistry **28**, 1812 (1963).

25) E. L. May, J. org. Chemistry **12**, 437 (1947).

26) F. H. S. Curd, J. A. Hendry, T. S. Kenny, A. G. Murray und F. L. Rose, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1630.

27) K. S. Srinivas, S. S. Guha und P. C. Guha, J. Indian Inst. Sci. **35A**, 47 (1953), C. A. **48**, 4467 (1954).

28) S. Birtwell, F. H. S. Curd, J. A. Hendry und F. L. Rose, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1645.

29) American Cyanamid Co. (Erf. H. Z. Lecher, R. P. Parker und R. S. Long) Amer. Pat. 2.438.124 (1948), C. A. **42**, 5468 (1948).

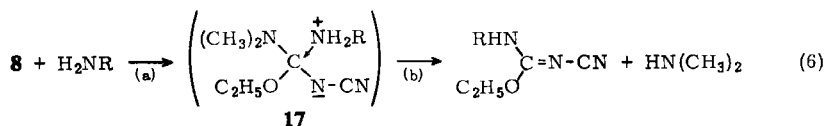
Ausnahme von **15** sind diese Verbindungen bereits bekannt<sup>7,25-29</sup>). Unsere Umsetzungsversuche nahmen jedoch nicht in allen Fällen den erwarteten Verlauf und ergaben auch dann nur in zwei Fällen gute Ausbeuten.

Aus **9** und Ammoniak sowie **7** und Methylamin entstanden in wäßr. Lösungen bei 100° unter Druck erwartungsgemäß mit guten Ausbb. **11** bzw. **14**. Ebenfalls den Erwartungen entsprechend, aber mit schlechteren Ausbeuten, ergaben die Reaktionen von **9** mit Methyl- und Dimethylamin in absol. Äthanol bei 120° im Einschlußrohr die Cyanguanidin-Derivate **12** bzw. **13**. Bei Umsetzung von **9** mit Methylamin bei 140° bildeten sich dagegen 34% 2,4-Diamino-6-methylamino-1,3,5-triazin (Monomethylmelamin).

Zwischen **7** und überschüssigem absol. alkohol. Ammoniak fand auch beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 170° keine Reaktion statt. **7** reagierte auch mit Dimethylamin bei 120° in absol. Äthanol nicht, dagegen entstanden bei 160° auf unübersichtlichem Wege 40% Trimethylharnstoff. Außerdem konnte Dimethyläthylamin nachgewiesen werden, wodurch wahrscheinlich wird, daß die Carbonylgruppe des Harnstoffs aus der Äthoxygruppe von **7** unter Äthylierung von Dimethylamin entsteht.

Zu unerwarteten Ergebnissen führte die Umsetzung von **8** mit überschüssigem Ammoniak oder Methylamin in absol. Äthanol bei höheren Temperaturen im Einschlußrohr. Mit Ammoniak entstand bei 120° **11**, allerdings nur zu 27%. Die Reaktion mit Methylamin bei 120 und 140° ergab anstatt **15** bis zu 50% des Cyanguanidin-Derivats **14**. Diese Ergebnisse zeigen, daß bei beiden Umsetzungen — abgesehen von ungeklärten Nebenreaktionen — eine Substitution der Äthoxy- und der Dimethylamino-gruppe von **8** durch Amino- bzw. Methylaminogruppen erfolgt. Wir nehmen an, daß die bei Reaktion von **8** mit Ammoniak bzw. Methylamin nach Gl. (6a) primär gebildeten, instabilen Zwischenverbindungen der Form **17** (R = H oder CH<sub>3</sub>) beim Zerfall entgegen den Erwartungen nicht Äthanol, sondern Dimethylamin abspalten, wobei die O-Äthyl-N-cyan-isoharnstoffe **9** und **7** entstehen. Diese bilden, wie oben beschrieben, mit Ammoniak bzw. Methylamin **11** bzw. **14**.

Bei Umsetzung von **8** mit Natriumhydrogencyanamid und Mononatriumalodinitril wird bereits in siedendem Äthanol nahezu quantitativ allein die Dimethylaminogruppe substituiert<sup>30</sup>).



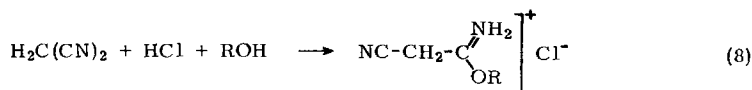
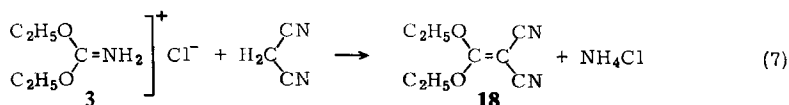
Bei Versuchen, durch Umsetzung von **15** und **16**<sup>7)</sup> mit Methylamin in absol. Äthanol bei 120° unter Substitution der Dimethylaminogruppen zu **14** zu gelangen, wurden jeweils die Ausgangsprodukte zurückgewonnen. Die Cyanguanidin-Derivate **15** und **16** sind hiernach im Gegensatz zum Isoharnstoff-Derivat **9** bei gleicher Reaktionstemperatur einem nucleophilen Angriff des Methylamins nicht mehr zugänglich. Das bisher noch nicht bekannte **15** wurde in Abwandlung eines von Curd et al.<sup>26)</sup> zur Darstellung von **12** benutzten Verfahrens durch Umsetzung von Dimethylamin mit N,S-Dimethyl-N'-cyan-isothioharnstoff erhalten.

<sup>30)</sup> E. Allenstein und R. Fuchs, unveröffentlicht.

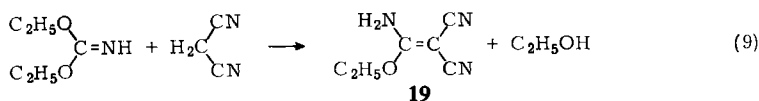
Schließlich ergab die Umsetzung von **8** mit überschüssigem Dimethylamin bei 120° in absol. Äthanol nicht **16**, sondern in einer Ausb. von 65% 1.1-Dimethyl-3-[*N,N*-dimethyl-guanyl]-harnstoff. Auch bei dieser Reaktion wurde Dimethyläthylamin als weiteres Reaktionsprodukt isoliert, das durch Äthylierung von Dimethylamin durch die Äthoxygruppe von **8** entstanden sein dürfte.

Versuche zur Darstellung des evtl. reaktionsfähigeren *N*-Cyanimidokohlensäure-äthylenesters durch Umsetzung des von *Addor*<sup>31)</sup> kürzlich beschriebenen Imidiumkohlensäure-äthylenester-chlorids mit Cyanamid oder des Imidokohlensäure-äthylenesters mit Cyanamid und Chlorformamidinium-chlorid<sup>16)</sup> im Molverhältnis 2:1:1 hatten keinen Erfolg. Als Reaktionsprodukt wurde in allen Fällen der durch Umlagerung des Imidiumkohlensäure-äthylenester-chlorids entstehende Carbamidsäure-[2-chlor-äthylester] isoliert.

Die chemische Analogie zwischen C(CN)<sub>2</sub>- und N—CN-Gruppen<sup>4-7)</sup> bzw. zwischen Malodinitril und Cyanamid konnten wir auch durch die folgenden Reaktionen belegen. In Analogie zur Darstellung von **4** nach Gl. (1) erhielten wir bei Ersatz von Cyanamid durch Malodinitril das Dicyanketen-diäthylacetal (**18**). Die maximal erreichte, geringe Ausbeute von 37% ist darauf zurückzuführen, daß die Reaktion (7) in Konkurrenz mit der von *McElvain* und *Schroeder*<sup>32)</sup> untersuchten, schnell verlaufenden Reaktion von Malodinitril mit Äthanol und Chlorwasserstoff nach Gl. (8) steht.



Außerdem konnten wir in Analogie zur Darstellung von **9** nach Gl. (4) in äthanol. Lösung durch Ersatz des Cyanamids durch Malodinitril nach Gl. (9) 51% 1-Amino-1-äthoxy-2.2-dicyan-äthylen (**19**) erhalten.



Wir danken dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Prof. Dr. *J. Goubeau*, für die uns stets gewährte Unterstützung. Außerdem sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung eines Stipendiums und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Hilfe sehr zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

1. *Umsetzung von N-Chlor-imidokohlensäure-diäthylester mit Kaliumcyanid*: Nach Vereinigung eisalter Lösungen von 0.1 Mol *Kaliumcyanid* in 150 ccm und 0.1 Mol *N-Chlor-imidokohlensäure-diäthylester*<sup>10)</sup> in 50 ccm absol. Methanol und einstdg. Rühren bei 0° wurde vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde in absol. Äther gelöst, unlösliche Anteile wurden abfiltriert, das Filtrat wiederum i. Vak.

<sup>31)</sup> R. W. *Addor*, J. org. Chemistry **29**, 738 (1964).

<sup>32)</sup> S. M. *McElvain* und J. P. *Schroeder*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 41 (1949).

eingengt und das zurückbleibende Öl IR-spektroskopisch als mit seinem unumgesetzten *N*-Chlor-Derivat verunreinigter *Imidokohlensäure-diäthylester*<sup>15)</sup> identifiziert. Bei Umsetzungsversuchen in siedendem Methylenechlorid, siedendem Acetonitril und in Abwesenheit von Lösungsmitteln bei 50° konnte keinerlei Reaktion der Ausgangsprodukte beobachtet werden.

2. *N*-Cyanimidokohlensäure-diäthylester (4): Eine Lösung von 0.1 Mol reinem *Cyanamid* und 0.1 Mol *Chlorformamidinium-chlorid*<sup>16)</sup> in 80 ccm eisgekühltem absol. Methanol oder Äthanol wurde unter Rühren zu 0.2 Mol *Imidokohlensäure-diäthylester*<sup>15)</sup> getropft. Um die Bildung von *O*-Methyl- bzw. *O*-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid<sup>33)</sup> zu vermeiden, war Kühlung der zugesetzten Lösung und des Reaktionsgemisches mit Eis erforderlich. Nach der Zugabe wurde 30 Min. bei 0° und weitere 15 Min. ohne Eisbad gerührt, dann der Alkohol i. Vak. abgezogen und der briertartige Rückstand mit 90 ccm Methylenechlorid extrahiert, um das unlösliche Ammoniumchlorid abzutrennen. Das Filtrat wurde zur Entfernung z. T. gefärbter Verunreinigungen gründlich mit 60 ccm Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung der Methylenechlorid-Schicht mit Calciumchlorid und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 19.5 g eines fast farblosen Öls zurück, dessen IR-Spektrum bereits reinem 4 entsprach. Rohausb. 69%.

3.0 g des Öls wurden in 15 ccm absol. Äther gelöst und die sich beim Abkühlen auf -78° abscheidenden farblosen Nadeln bei dieser Temp. abfiltriert. Nach zweimaliger Wiederholung wurden 1.8 g 4 erhalten. Schmp. 21.5°.

$C_6H_{10}N_2O_2$  (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.71 Gef. C 50.69 H 7.30 N 19.55  
Mol.-Gew. 144.9, 138.0 (nach Beckman in Benzol)

IR-Spektrum von geschmolzenem 4<sup>34)</sup>: s. Tab., Bereich 667—250/cm: 667 s, 645 s, 610 s, 580 ss, 553/cm s—m.

4 wurde auch durch gleichzeitigen Zusatz eisgekühlter Lösungen von 0.2 Mol *Cyanamid* und 0.2 Mol *Chlorwasserstoff* in je 40 ccm absol. Äthanol zu 0.2 Mol eisgekühltem *Imidokohlensäure-diäthylester*<sup>15)</sup> unter Rühren erhalten. Nach Aufarbeitung wie vorstehend Ausb. an ölförmigem Rohprodukt 18.1 g (64%).

3. *N*-Äthyl-*N*-cyan-carbaminsäure-äthylester (5): Nach sechsstdg. Erhitzen von 4 im Ölbad auf 140—150° wurde das gelbliche Produkt i. Vak. destilliert. Hierbei ging fast die gesamte Substanz mit Sdp.<sub>10.5</sub> 96—97° als farblose Flüssigkeit über. In IR-Spektrum und Sdp. stimmte diese Verbindung mit dem nach *Baessler*<sup>17)</sup> dargestellten 5 überein.

$C_6H_{10}N_2O_2$  (142.2) Ber. C 50.69 H 7.09 N 19.71 Gef. C 50.75 H 7.28 N 19.92

IR<sup>34)</sup>: 2962 m, 2900 Sch, 2240 st, 1750 sst, 1466 m, 1447 Sch, 1395 Sch, 1374 m—st, 1268 st—sst, 1228 Sch, 1206 s, 1173 Sch, 1153 m, 1090 s, 1072 Sch, 1007 m, 964 s, 859 s, 758/cm m.

4. a) *N*-Äthoxycarbonyl-chlorformamidinium-chlorid (6): Aus einer mit *Chlorwasserstoff* gesätt. absol. äther. Lösung von 4 schieden sich nach zweitägigem Stehenlassen bei Raumtemp. farblose Nadeln von 6 ab, die nach Isolierung i. Vak. getrocknet wurden.

$C_4H_8ClN_2O_2 \cdot Cl$  (187.0) Ber. Cl 37.91 Gef. Cl 37.81

IR<sup>34)</sup>: 3235 st, 2965 s, 2900 Sch, 2820 Sch, 2445 st—sst, 2330 Sch, 1733 sst, 1670 m, 1625 m, 1550 st—sst, 1497 s, 1464 s—m, 1447 s, 1388 s—m, 1368 m—st, 1323 m—st, 1294 Sch, 1264 Sch, 1247 sst, 1110 Sch, 1098 m, 1018 st, 979 s—m, 895 Sch, 885 m—st, 849 s, 776 st, 705/cm m.

<sup>33)</sup> *J. Stieglitz* und *R. H. McKee*, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 1517 (1900); *J. Stieglitz* und *R. W. Noble*, ebenda 38, 2243 (1905).

<sup>34)</sup> Die Aufnahmen erfolgten mit einem Beckman-Spektrophotometer IR 10. Die Spektren von Flüssigkeiten wurden mit Kapillarschichten, die von Feststoffen im Bereich 3800 bis 1325/cm mit Hostafion- und im Bereich 1325—600 bzw. 250/cm mit Nujol-Pasten aufgenommen.

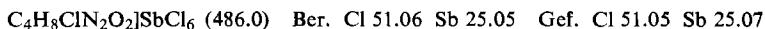


b) *N*-Äthoxycarbonyl-bromformamidinium-bromid (**6**, Br statt Cl): Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von **4** in trockenem Tetrachlorkohlenstoff schied sich ein farbloser Feststoff ab. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß und erneutem Einleiten von Bromwasserstoff nach Abkühlen wurde das abgeschiedene, farblose und kristalline Produkt abfiltriert und i. Vak. getrocknet.



IR<sup>34</sup>): 3285 m, 2990 m, 2860 m—st, 2770 Sch, 2720 st, 1762 sst, 1671 m—st, 1530 st, 1478 s, 1455 ss—s, 1440 Sch, 1368 ss—s, 1322 m, 1230 sst, 1120 ss, 1023 m, 994 s, 890 s, 840 s, 775 s—m, 768 s—m, 705 s, 665 s, 575 ss, 462 s—m, 404/cm s—m.

c) *N*-Äthoxycarbonyl-chlorformamidinium-hexachloroantimonat(V) (**6**, SbCl<sub>6</sub><sup>-</sup> statt Cl<sup>-</sup>): Zu einer Suspension von **6** in trockenem Methylenchlorid wurde Antimon(V)-chlorid bis zur völligen Auflösung des Bodenkörpers zugesetzt. Auf Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff fielen farblose Plättchen aus, die mit CCl<sub>4</sub> gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden.



IR<sup>34</sup>): 3370 s—m, 3280 m—st, 3220 Sch, 3160 st, 2985 s, 2885 Sch, 1765 st—sst, 1737 s—m, 1660 sst, 1523 st, 1465 s, 1438 Sch, 1391 ss, 1369 s, 1321 m—st, 1221 st—sst, 1154 Sch, 1103 s, 1012 m, 990 s—m, 879 s—m, 766 m—st, 715 s—m, 658/cm m—st.

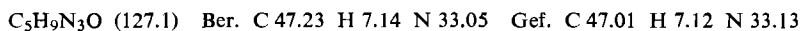
5. *O*-Äthyl-*N*-cyan-isoharnstoff (**9**): Bei den folgenden Umsetzungen wurde jeweils nach der Reaktion das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit absol. Äther extrahiert und **9** aus dem äther. Extrakt durch Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. in Form farbloser Kristalle isoliert. Die IR-Spektren stimmten in allen Fällen mit dem bereits bekannten Spektrum von **9**<sup>5)</sup> überein.

a) Bei Zugabe von 1.0 g (7 mMol) **4** zu 7.0 ccm 1*n* wäbr. NH<sub>3</sub> erwärmte sich die Lösung. Rohausb. 0.6 g **9** (76%) mit Schmp. 109°, aus Wasser Schmp. 116° (Lit.<sup>5,22</sup>): 118—119°.

b) Zu 0.1 Mol eisgekühltem Imidokohlensäure-diäthylester<sup>15)</sup> wurde eine Lösung von 0.1 Mol Cyanamid in 20 ccm absol. Methanol getropft und anschließend 2 Stdn. bei 0° gerührt. Aus Wasser Schmp. 114°, Ausb. 7.4 g (66%).

c) Bei Zusatz von 3.4 g (27 mMol) *O*-Äthyl-isoharnstoff-hydrochlorid (**10**·HCl)<sup>33)</sup> zur Lösung von 1.76 g (27 mMol) Natriumhydrogencyanamid in 20 ccm absol. Äthanol trat Erwärmung ein. Aus dem äther. Extrakt wurden 0.55 g **9** (18%) isoliert. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert und IR-spektroskopisch als Cyanguanidin (**11**) identifiziert. Ausb. 1.8 g (78%), Schmp. 209° (Zers.).

6. *N*-Methyl-*O*-äthyl-*N'*-cyan-isoharnstoff (**7**): Nach zweistdg. Stehenlassen einer Lösung von 0.66 g (21 mMol) Methylamin und 3.00 g (21 mMol) **4** in 10 ccm Wasser wurde der abgeschiedene farblose Feststoff abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Ausb. 2.2 g (82%), Schmp. 110°. Nach dreimaliger Umkristallisation aus Wasser Schmp. 119—119.5°.



IR<sup>34</sup>): 3235 m—st, 3000 s—m, 2980 Sch, 2920 s—m, 2190 st—sst, 1632 sst, 1513 st, 1480 m, 1444 Sch, 1421 m—st, 1392 st, 1347 st, 1212 m, 1185 s, 1151 st, 1114 st, 1073 st, 1029 m—st, 940 s, 812 s, 715 m, 680 s—m, 593 ss, 558 ss, 360 ss, 310/cm ss—s.

In Analogie zur Darstellung des *O*-Äthyl-*N*-phenyl-*N'*-cyan-isoharnstoffs nach Kämpf<sup>23)</sup> wurden 15 g (58 mMol) Disilbercyanamid in einer Lösung von 3.8 g (52 mMol) Methylisothiocyanat in 150 ccm absol. Äthanol 22 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend der Alkohol i. Vak. abgezogen. Nach Extraktion des Rückstandes mit Äther wurden aus dem Extrakt 2.8 g farbloser Feststoff mit Schmp. 89—103° gewonnen, dessen Schmp. und IR-Spektrum nach dreimaliger Umkristallisation aus Wasser mit den Daten des aus **4** dargestellten **7** übereinstimmte.

7. *N,N*-Dimethyl-*O*-äthyl-*N'*-cyan-isoharnstoff (8): Nach zweistdg. Stehenlassen einer Lösung von 4.5 g (0.1 Mol) *Dimethylamin* und 14.2 g (0.1 Mol) **4** in 25 ccm absol. Äthanol bei Raumtemp. wurde der Alkohol i. Vak. abgezogen und die verbleibende Flüssigkeit i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>0.1</sub> 96–97.5°, Ausb. 9.1 g (65%).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (141.2) Ber. C 51.05 H 7.85 N 29.77 Gef. C 51.40 H 7.95 N 29.51

IR<sup>34)</sup>: 2985 s—m, 2940 s—m, 2880 Sch, 2195 st—sst, 1612 sst, 1513 Sch, 1504 st, 1463 m—st, 1412 st, 1386 m, 1350 s—m, 1281 m, 1230 st, 1155 s, 1090 s, 1065 s, 1036 m, 967 s, 879 s—m, 758 Sch, 713 s—m, 669 Sch, 547/cm s—m.

#### 8. *Cyanguanidin* (11)

a) 1.70 g (15.0 mMol) **9** wurden in 20 ccm 10-proz. wäbr. *Ammoniak* in der Druckflasche 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Beim Abkühlen und Einengen der Lösung schieden sich 1.2 g farblose Kristalle ab, die IR-spektroskopisch als **11** identifiziert wurden. Ausb. 95%, Schmp. 209° (Zers.).

b) Nach 4stdg. Erhitzen von 4.00 g (28.3 mMol) **8** in 30 ccm 15-proz. absol. äthanol. *Ammoniak* im Einschlußrohr auf 120° wurde beim Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ein Öl erhalten, aus dessen wäbr. Lösung sich beim Einengen 0.65 g farblose Kristalle abschieden, die IR-spektroskopisch als **11** identifiziert wurden. Ausb. 27%, Schmp. 209° (Zers.).

c) *Aus 10*·HCl: s. Versuch 5 c).

9. *1-Methyl-2-cyan-guanidin* (12): 2.30 g (20.3 mMol) **9** wurden in 20 ccm 15-proz. äthanol. *Methylamin*-Lösung im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein bräunliches harzartiges Produkt zurück, das nach Übergießen mit Dioxan und längerem Stehenlassen kristallisierte. Aus Dioxan farblose Kristalle, Ausb. 0.80 g (40%), Schmp. 91° (Lit.: 91–92°<sup>25</sup>), 93–94°<sup>26</sup>) und 104–105°<sup>27</sup>).

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub> (98.1) Ber. C 36.73 H 6.16 N 57.11 Gef. C 37.07 H 6.26 N 57.39

IR<sup>34)</sup>: 3370 m—st, 3320 Sch, 3275 m, 3210 m—st, 3165 st, 3060 Sch, 2990 s, 2975 s, 2220 ss, 2165 sst, 1660 st—sst, 1620 st—sst, 1538 m—st, 1462 ss, 1430 m—st, 1408 st, 1237 s, 1155 s, 1125 s, 905 s, 720 s, 685 ss, 567 s, 530 s, 520 s, 467/cm s.

10. *2,4-Diamino-6-methylamino-1,3,5-triazin*: Die Wiederholung des Versuchs 9, jedoch unter 8stdg. Erhitzen auf 140°, ergab nach Abziehen des Lösungsmittels ebenfalls ein bräunliches Harz und nach Übergießen mit Acetonitril farblose Kristalle. Aus absol. Äthanol Ausb. 0.48 g (34%), Schmp. 265°.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub> (140.2) Ber. C 34.28 H 5.75 N 59.97 Gef. C 34.46 H 5.78 N 59.66

Da von dem bereits bekannten Triazin<sup>35)</sup> kein Schmp. angegeben ist, wurde die Verbindung zur Identifizierung außerdem durch Umsetzung von 6-Chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin mit Methylamin bei 90° und von 6-Chlor-2-amino-4-methylamino-1,3,5-triazin mit Ammoniak bei 100° in absol. äthanol. Lösungen im Einschlußrohr dargestellt<sup>30)</sup>, wobei IR-spektroskopisch übereinstimmende Substanzen mit Schmp. 265.5 bzw. 265° erhalten wurden, deren Gemische mit dem zuerst beschriebenen Präparat keine Schmp.-Depression zeigten.

11. *1,1-Dimethyl-2-cyan-guanidin* (13): Nach 4stdg. Erhitzen von 1.45 g (12.8 mMol) **9** mit 20 ccm 15-proz. absol. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung auf 120° im Einschlußrohr und anschließendem Einengen der Lösung i. Vak. blieb ein Kristallbrei zurück. Aus Wasser farblose Würfel, Ausb. 0.39 g (27%), Schmp. 176° (Lit.<sup>26)</sup>: 176–177°).

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (112.1) Ber. C 42.84 H 7.19 N 49.96 Gef. C 42.87 H 7.26 N 49.72

<sup>35)</sup> *American Cyanamid Co.*, Engl. Pat. 675 545 (1952), C. A. 47, 3887 h (1953).

IR<sup>34)</sup>: 3370 st, 3220 st, 2940 s, 2890 s, 2820 ss, 2270 ss—s, 2170 sst, 1680 s—m, 1650 m—st, 1600 sst, 1528 st, 1465 m—st, 1435 m—st, 1418 m, 1317 s—m, 1273 s, 1175 s—m, 1130 ss, 1062 m—st, 960 s, 817 s, 713 ss, 648 s, 625 ss, 590 s, 555 s, 535 Sch, 335/cm s.

### 12. 1.3-Dimethyl-2-cyan-guanidin (14)

a) 1.00 g (7.9 mMol) **7** wurde in einer Lösung von 2 g *Methylamin* in 25 ccm Wasser 7 Stdn. in einer Druckflasche auf 100° erhitzt und die Lösung dann i. Vak. eingengt. Aus Wasser 0.65 g (74%) farblose Nadeln, Schmp. 175° (Lit.<sup>28,29</sup>): 174—175°.

b) 1.00 g (7.1 mMol) **8** wurden im Einschlußrohr mit 10 ccm 20-proz. absol. äthanol. *Methylamin*-Lösung 8 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein zähes Öl zurück, das in 5 ccm siedendem Äthanol gelöst wurde. Beim Abkühlen schieden sich farblose Nadeln ab, die nochmals aus absol. Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 0.4 g (50%), Schmp. 175°. Bei Wiederholung des Versuchs wurden nach 4stdg. Erhitzen auf 120° 44% **14** erhalten. Die Produkte waren IR-spektroskopisch mit dem unter a) erhaltenen identisch.

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (112.1) Ber. C 42.84 H 7.19 N 49.96 a) Gef. C 42.51 H 6.96 N 49.64

b) Gef. C 42.91 H 7.24

IR<sup>34)</sup>: 3350 st, 2970 s, 2950 s, 2245 ss, 2175 sst, 1595 sst, 1485 s, 1475 s 1448 s—m, 1438 s—m, 1405 m—st, 1360 s—m, 1245 ss, 1185 s—m, 1160 ss—s, 1070 ss, 1053 s—m, 830 ss, 720 ss—s, 670 ss—s, 592 s—m, 543 ss—s, 508 Sch, 330/cm ss.

13. 1.1.3-Trimethyl-2-cyan-guanidin (15): 6.00 g (46.4 mMol) *N,S-Dimethyl-N'-cyan-isothioharnstoff*<sup>26)</sup> wurden mit 40 ccm 15-proz. absol. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 140° erhitzt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. blieb ein Kristallbrei zurück, der nach zweimaliger Umkristallisation aus Essigester 1.29 g (22%) blaßgelbe Kristalle ergab. Schmp. 125°.

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub> (126.2) Ber. C 47.60 H 7.99 N 44.41 Gef. C 47.84 H 8.30 N 44.27

Mol.-Gew. 129.3 (nach Beckman in Wasser)

IR<sup>34)</sup>: 3255 m—st, 3140 Sch, 2955 ss, 2920 ss, 2220 ss, 2155 sst, 1577 sst, 1548 st, 1492 s—m, 1405 m—st, 1378 m—st, 1297 m, 1253 s—m, 1160 ss, 1115 ss, 1053 s, 915 s, 812 ss, 775 ss, 755 ss, 702 ss, 650 ss—s, 633 ss—s, 603 Sch, 540 s, 480 ss, 320/cm ss.

14. *Trimethylharnstoff*: 4.00 g (31.5 mMol) **7** wurden in 30 ccm 15-proz. absol. äthanol. *Dimethylamin*-Lösung 8 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein Öl zurück, das i. Vak. destilliert wurde. Eine bei 90—95°/1 Torr übergehende, beim Abkühlen erstarrende Fraktion wurde aus Äther umkristallisiert. Ausb. 1.31 g (41%), Schmp. 72° (Lit.<sup>36)</sup>: 75.5°).

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (102.1) Ber. C 47.04 H 9.87 N 27.43 Gef. C 47.10 H 10.06 N 27.21

Nach 4stdg. Erhitzen auf 120° wurden die Ausgangsprodukte unverändert zurückerhalten.

Beim zuvor erwähnten Einengen der Reaktionslösung i. Vak. wurden die flüchtigen Anteile bei —180° kondensiert, in das Äthanol-Amin-Gemisch nach Anwärmen bei Raumtemp. Chlorwasserstoff eingeleitet und der Alkohol i. Vak. abgezogen. Der feste Rückstand wurde in Natronlauge gelöst und Dimethylamin vom tert. Amin mit *p*-Toluolsulfochlorid nach *Hinsberg* abgetrennt. Aus dem hiernach erhaltenen äther. Extrakt fiel nach Trocknen mit Kaliumhydroxid beim Einleiten von *Chlorwasserstoff* das Hydrochlorid eines tert.amins, das sich IR-spektroskopisch mit dem aus Äthylamin über die *Eschweiler-Clarke*-Reaktion<sup>37)</sup> erhaltenen *Dimethyläthylammoniumchlorid* identisch erwies. Ausb. 1.19 g (34%).

C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N]Cl (109.6) Ber. Cl 32.35 Gef. Cl 32.28

<sup>36)</sup> A. P. N. Franchimont, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 3, 226 (1884).

<sup>37)</sup> L. Spialter und J. A. Pappalardo, J. org. Chemistry 22, 841 (1957).

15. *N,N'*-Diphenyl-harnstoff: Nach 3 stdg. Erhitzen einer Mischung von 3.00 g (21.1 mMol) **4** und 1.97 g (21.1 mMol) *Anilin* im Wasserstrahlvak. auf 60° wurden 10 ccm 50-proz. Äthanol zugesetzt, wobei sich ein gelblicher Festkörper abschied. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 235–236°, Ausb. 0.45 g (10%). Das Produkt stimmte IR-spektroskopisch mit *N,N'*-Diphenyl-harnstoff<sup>38)</sup> überein.

$C_{13}H_{12}N_2O$  (212.3) Ber. C 73.56 H 5.70 N 13.20 Gef. C 73.62 H 5.82 N 13.11

16. *1,1*-Dimethyl-3-*[N,N*-dimethyl-guanyl]-harnstoff: 3.60 g (25.5 mMol) **8** wurden in 40 ccm 15-proz. absol. äthanol. Dimethylamin-Lösung 4 Stdn. im Einschlußrohr auf 120° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieb ein Kristallbrei zurück; aus Petroläther 2.61 g farblose Nadeln, Ausb. 65%, Schmp. 88°, nach nochmaliger Umkristallisation aus Petroläther Schmp. 90° (Lit.<sup>39)</sup>: 90–92°). Das Produkt stimmte IR-spektroskopisch mit dem nach *Hechenbleikner*<sup>39)</sup> dargestellten überein.

$C_6H_{14}N_4O$  (158.2) Ber. C 45.55 H 8.92 N 35.41 Gef. C 45.27 H 8.95 N 35.71

Beim Einleiten von *Chlorwasserstoff* in eine absol. äther. Lösung des Reaktionsproduktes fiel das *Monohydrochlorid* als farbloser Niederschlag.

$C_6H_{15}N_4O]Cl$  (194.7) Ber. Cl 18.21 Gef. Cl 18.31

Wie bei Versuch 14 wurde auch hier nach Umsetzung von **8** mit Dimethylamin aus den flüchtigen Anteilen der Reaktionslösung *Dimethyläthylammoniumchlorid* isoliert. Ausb. 0.90 g (32%).

17. *Versuche zur Darstellung des N-Cyanimidokohlensäure-äthylenesters*: Umsetzungen von *Imidiumkohlensäure-äthylenester-chlorid*<sup>31)</sup> mit *Cyanamid* im Molverhältnis 1 : 1 in Methanol oder Äthanol bei 0° ergaben IR-spektroskopisch identifizierte Gemische von *Carbaminsäure-[2-chlor-äthylester]* und unumgesetztem *Cyanamid*. Dieselben Gemische wurden erhalten bei Umsetzung des aus dem Chlorid mit Natriummethylat in Methanol dargestellten Imidokohlensäure-äthylenesters (in Methanol oder ohne Lösungsmittel) mit *Cyanamid* und *Chlorformamidiniumchlorid*<sup>16)</sup> im Molverhältnis 2 : 1 : 1.

18. *Dicyanketen-diäthylacetal* (**18**): Zu 2.93 g (25.0 mMol) *Imidokohlensäure-diäthylester*<sup>15)</sup> wurden unter Rühren bei Raumtemp. aus zwei Kolbenbüretten je 10.0 ccm einer 2.5 *m* *Malodinitril*-Lösung und 2.5 *n* HCl jeweils in Äthanol im Verlauf von 15 Min. zugesetzt, wobei gleichzeitig kleine, jeweils gleichgroße Volumenteile beider Lösungen zugegeben wurden (andernfalls ist die Ausb. vermindert). Anschließend wurde sofort in 500 ccm Eiswasser gegossen, wobei sich farblose Kristalle abschieden. Ausb. 1.55 g (37%), Schmp. 58° (Lit.<sup>2)</sup>: 58–59°), IR-spektroskopisch übereinstimmend mit authent. **18**<sup>2)</sup>.

$C_8H_{10}N_2O_2$  (166.2) Ber. C 57.82 H 6.07 N 16.86 Gef. C 57.87 H 6.23 N 16.97

Unter sonst gleichen Bedingungen betragen die Ausb. bei 0° 17 und bei 45° 29%, bei Raumtemp. und Zusatz der Lösungen in 8 Min. 32 und in 40 Min. 32%.

19. *1-Amino-1-äthoxy-2,2-dicyan-äthyl* (**19**): Nach Zugabe von 11.7 g (0.10 Mol) *Imidokohlensäure-diäthylester*<sup>15)</sup> zu einer Lösung von 6.6 g (0.10 Mol) *Malodinitril* in 50 ccm absol. Äther bei Raumtemp. schied sich unter gleichzeitiger Erwärmung ein farbloser Niederschlag ab. Aus Äthanol Ausb. 6.99 g (51%), Schmp. 225° (Lit.<sup>2)</sup>: 225–226°), IR-spektroskopisch übereinstimmend mit dem authent. Produkt<sup>2)</sup>.

$C_6H_7N_3O$  (137.1) Ber. C 52.55 H 5.15 N 30.64 Gef. C 52.69 H 5.29 N 30.73

<sup>38)</sup> „Documentation of Molecular Spectroscopy“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., Karte 5990.

<sup>39)</sup> *American Cyanamid Co.* (Erf. *I. Hechenbleikner*) Amer. Pat. 2719171 (1955), C. A. **50**, 8718 (1956). [103/67]