

**2-Mercapto-5-morpholinoformimidoyl-1,3,4-thiodiazol (9b)**

Durch 3stdg. Erhitzen einer Mischung von 5,32 g (0,04 Mol) 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiodiazol (8), 1,62 g (0,02 Mol) 2 und 60 ml wasserfreiem Morpholin auf dem Wasserbad und anschließendes Konzentrieren i. Vak. wurde ein öartiges Rohprodukt erhalten, das sich nach Hinzufügen von 20 ml Äthanol verfestigte. Die Substanz wurde durch Umkristallisation aus Äthanol in farblosen Plättchen vom Schmp. 218° erhalten.

$C_7H_{10}N_4OS_2$  230,3)

Ber.: C 36,50 H 4,37 N 24,32 S 27,84

Gef.: C 36,78 H 4,37 N 24,13 S 27,68

IR: 3190 (N-H-Valenz); 2960, 2860 (C-H-Valenz); 2540 (S-H-Valenz); 1635 (C=N-Valenz); 1110 (C-N-Valenz).

NMR (in Hexadeuterodimethylsulfoxid): m, 3,63 (Methylenprotonen des Morpholinringes); s, 8,10 (Methinproton).

Anschrift: Prof. Dr. A. Kreuzberger, 44 Münster (Westfalen), Hittorfstraße 58-62 [Ph 150]

G. Zinner und K. Dörschner

## Über die Carbamoylierung von Hydrazin-Derivaten

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig (Eingegangen am 23. Februar 1972)

Die Bildung von Semicarbaziden bzw. 1.2-Biscarbamoylhydrazinen aus Methylhydrazin, 1.2-Dialkylhydrazinen, 3-Methylpyrazolidin, 3.3-Pentamethylen diaziridin und seinem 1-Methyl-Derivat mit verschiedenen Isocyanaten wird vergleichend untersucht und die Synthese der direkt nicht zugänglichen 4-subst. 1-Methylsemicarbazide beschrieben. 1-Phenylcarbamoyl-3.3-pentamethylen-diaziridin lagert sich beim Schmelzen in Cyclohexanon-(4-phenyl-semicarbazone) um.

### Carbamoylation of Hydrazine Derivatives

Formation of semicarbazides, and 1.2-biscarbamoylhydrazines from methylhydrazine, 1.2-dialkylhydrazines, 3-methylpyrazolidine, 3.3-pentamethylenediaziridine and its 1-methyl-derivative with various isocyanates is investigated. Synthesis of 4-subst. 1-methylsemicarbazides is described. 1-Phenylcarbamoyl-3,3-pentamethylene-diaziridine rearranges by melting into cyclohexanone-(4-phenyl-semicarbazone).

Daß die Addition von Methylhydrazin (1) an Isocyansäureester (2) mit dem subst. N-Atom erfolgt und also zu 4-subst. 2-Methyl-semicarbaziden (3) führt, wurde für Phenyl- und Äthylisocyanat bereits von Busch und Mitarb.<sup>1)</sup> beschrieben. Wie

1 M. Busch, E. Opfermann und H. Walther, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 2318 (1904).

zu erwarten, verhalten sich Methyl.<sup>2)</sup>, Butyl.<sup>3)</sup> und Cyclohexyl-isocyanat gleichartig, eine zusätzliche Reaktion auch mit der (-NH)-Gruppe zu 4 konnten wir nur bei Anwendung von 2 Mol Isocyanat sicherstellen\*).

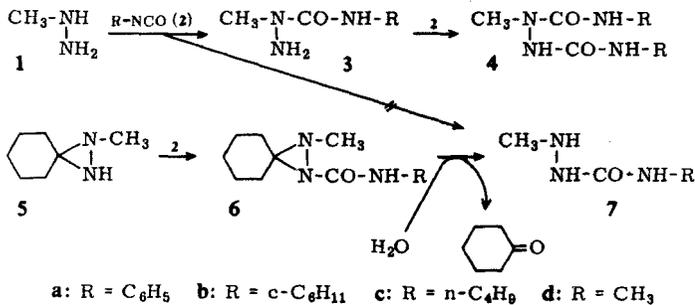


Tabelle 1: Schmelzpunkte der Carbamoyl-Derivate 3, 4, 6 und 7

	3	7	4	6
a	87 – 89 <sup>°a)</sup> Chloroform	102 – 104 <sup>°</sup> Äthanol/Äther HCl: 165 – 168 <sup>°</sup> Äthanol	193 – 195 <sup>°*</sup> Dioxan	96 – 98 <sup>°</sup> Äther
b	137 – 139 <sup>°</sup> Äthanol	104 – 105 <sup>°</sup> Äthanol/ Petroläther HCl: 130 – 132 <sup>°</sup> Äther	198 – 199 <sup>°</sup> Dioxan	102 – 103 <sup>°</sup> Äther
c	HCl: 152 – 153 <sup>°b)</sup> Äther/Petroläther		185 – 187 <sup>°</sup> Äthanol	
d	148 – 151 <sup>°c)</sup> Äthanol		203 – 205 <sup>°d)</sup> Methanol	

a) Lit.<sup>1)</sup> 93 – 94<sup>°</sup>; b) Lit.<sup>3)</sup> nur flüssige Base; c) Lit.<sup>2)</sup> 150<sup>°</sup>; d) Lit.<sup>4)</sup> 209 – 210<sup>°</sup>; Lit.<sup>5)</sup> 206 – 207<sup>°</sup>.

2 C. Vogelsang, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 62, 5 (1943).

3 C. Collard-Charon und M. Renson, Bull. Soc. chim. Belgique 72, 291 (1963).

\* Busch und Mitarb.<sup>1)</sup> vermuten für ein Nebenprodukt (Schmp. 204<sup>°</sup>) eine solche Struktur 4a; die Versuchsbeschreibung läßt das angewandte Mol-Verhältnis nicht erkennen.

4 C.-F. Kröger, P. Selditz und M. Mutscher, Chem. Ber. 98, 3034 (1965).

5 T.P. Johnston und P.S. Opliger, J. med. Chem. 10, 675 (1967).

Die durch direkte Carbamoylierung nicht zugänglichen 1-Methyl-semicarbazide **7a** und **b** erhielten wir über die aus 1-Methyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (**5**)<sup>6)</sup> hergestellten Carbamoyl-Derivate **6** nach hydrolytischer Abspaltung der Cyclohexylen-Schutzfunktion als Cyclohexanon\*\*).

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf 1.2-Dimethylhydrazin (**8**) haben Knorr und Köhler<sup>8)</sup> auch im Mol-Verhältnis 1:1 in Äther nur das Produkt **14a** einer zweifachen Carbamoylierung erhalten. Dieses Ergebnis konnten wir bestätigen, isolierten jedoch bei der Ausführung der Reaktion in Benzol und in der Kälte ausschließlich das erwartete Produkt **11a**; ebenso ließen sich **11b** und (neben geringen Mengen **14c**) auch **11c** isolieren.

Auch aus 1.2-Diisopropylhydrazin (**10**) wurden im Mol-Verhältnis 1:1 mit den genannten Isocyansäureestern glatt die erwarteten Produkte **13a**, **b** und **c** erhalten; aus 1.2-Diäthylhydrazin (**9**) dagegen nur bei der Umsetzung mit Cyclohexylisocyanat

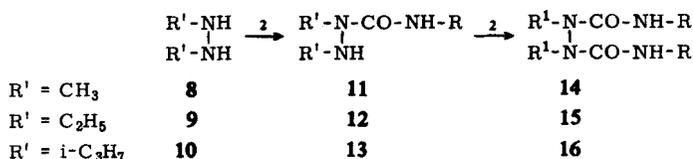


Tabelle 2: Schmelzpunkte der Carbamoyl-Derivate **11** – **16**

	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>
<b>a</b>	103 – 105° Benzol		79 – 81° <sup>a)</sup> Benzol	286 – 288° <sup>b)</sup> Äthanol	236 – 237° Äther (MV 1 : 1)	241 – 242° Äthanol (MV 1 : 2)
<b>b</b>	57 – 58° Äther/ Petroläther	54 – 56° Äther	105 – 107° Benzol	269 – 270° Aceton (MV 1 : 2)	207 – 208° Benzol (MV 1 : 2)	
<b>d</b>	HCl: <sup>c)</sup> 132 – 133° Äthanol/ Äther		45 – 47° Petroläther	269 – 270° Benzol/ Petroläther	204 – 205° Benzol (MV 1 : 1)	

a) Lit.<sup>9)</sup> 82°; b) Lit.<sup>8)</sup> "ca. 288°"; c) Base: Sdp<sub>0,4</sub> 68°<sup>10)</sup>

MV = Mol-Verhältnis Hydrazinderivat : Isocyansäureester

6 E. Schmitz, R. Ohme und R.-D. Schmidt, Chem. Ber. 95, 2714 (1962).

\*\* Ganz entsprechend erhielten Schmitz und Habisch<sup>7)</sup> 1-Cyclohexyl-4-phenylsemicarbazid.

7 E. Schmitz und D. Habisch, Rev. Chim. (Bucarest) 7, 1281 (1962).

8 L. Knorr und A. Köhler, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 3257 (1906).

9 K. A. Taipale, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 54, 638 (1922/3); zit. nach C. 1924, 902.

10 U. Gebhardt (Braunschweig), unveröffentlicht.

das Produkt **12b**, während aus den gleichfalls äquimolaren Ansätzen mit Phenyl- und Methylisocyanat geringe Mengen der biscarbamoylierten Produkte **15a** und **b** isoliert wurden.

Interessant erscheint uns, daß, wie aus den Angaben der Tab. 3 zu ersehen, bei der Carbamoylierung des als 1,2-disubstituiertes Hydrazin ebenfalls in diese Reihe einzuordnenden 4-Methylpyrazolidins (**17**) in der Regel neben guten Ausbeuten am mono-Carbamoylierungsprodukt **18** auch beim Ansatz im Mol-Verhältnis 1:1 und in der Kälte erhebliche Mengen des Biscarbamoylierungsproduktes **19** zu isolieren waren.

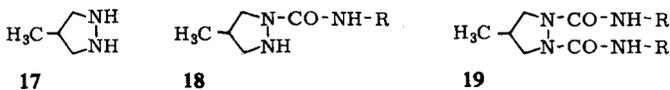
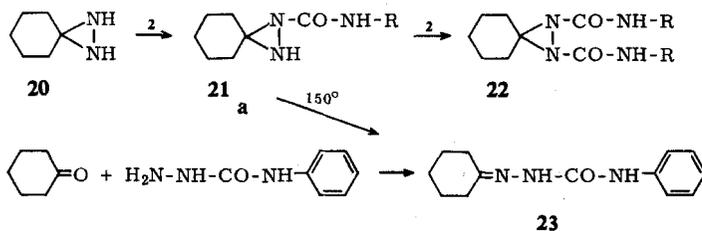


Tabelle 3: Schmelzpunkte von **18** und **19** sowie Ausbeuten bei der Carbamoylierung im Mol-Verhältnis 1 : 1

18		19	
Ausb.	Schmp.	Ausb.	Schmp.
a	46 % 93 – 95° (Äther)	22 %	224 – 226° (Benzol)
a <sup>1</sup>	71 % 128 – 129° (Äthanol/ Wasser)	20 %	225 – 228° (Dioxan)
a <sup>2</sup>	25 % 103 – 104° (Äther)	20 %	232 – 235° (Äther)
a <sup>3</sup>	76 % 167 – 168° (Äthanol)		
b	36 % 54 – 55° (Äther/ Petroläther)	21 %	229 – 231° (Methanol)

a<sup>1</sup> = (3) Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; a<sup>2</sup> = (4) Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; a<sup>3</sup> = (4)O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

Bei Pentamethylen diaziridin (**20**) zeigte sich dagegen die mono-Carbamoylierung so bevorzugt, daß wir auch in der Kälte beim Ansatz im Mol-Verhältnis 1:2 mit Phenylisocyanat neben 29% **22a** noch 13% **21a**, und entsprechend mit Butylisocyanat selbst unter Rückfluß in Benzol als einziges Reaktionsprodukt nur **21c** in 62proz. Ausbeute isolierten.



**Tabelle 4:** Schmelzpunkte von **21** und **22** sowie Ausbeuten bei der Carbamoylierung im Mol-Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2

	<b>21</b>		<b>22</b>	
	Schmp.	1 : 1    1 : 2	Schmp.	1 : 2
a	135 – 137° (Benzol)	95 %    13 %	161 – 162° <sup>a)</sup> (Methanol)	29 %
b	148 – 150° (Benzol)	85 %	166 – 167° (Methanol)	36 %
c	123 – 124° (Benzol)	76 %    62 %		
d	141 – 142° (Benzol)	44 %	163 – 165° (Chloroform)	66 %

a) Lit.<sup>5)</sup> 173 – 173,5°

Das (mono-)Carbamoyl-diaziridin **21a** erstarrte etwa 10° über seinem Schmelzpunkt und schmolz erneut bei 198 – 200°: es erfolgte eine Umlagerung zum Semicarbazon **23\*\*\***), das authentisch aus Cyclohexanon und 4-Phenylsemicarbazid hergestellt wurde. Diese Umlagerung verläuft auch bei der Anfertigung des KBr-Preßlings für die Aufnahme des IR-Spektrums, das infolgedessen für **21a** und **23** identisch ist; in Chloroform zeigt sich dagegen für die (C=O)-Bande in **21a** mit 1710/cm eine kürzerwellige Lage als für **23** mit 1690/cm.

### Beschreibung der Versuche

Die Reaktionen wurden in inerten Lösungsmitteln durchgeführt; andere Versuchsbedingungen, namentlich Lösungsmittel und die Gegenwart von Katalysatoren, können die Ergebnisse zum Teil erheblich verändern.

1.1. 2-Methyl-4-phenyl-semicarbazid (**3a**)

1.2. 2-Methyl-4-cyclohexyl-semicarbazid (**3b**)

1.3. 2-Methyl-4-butyl-semicarbazid (**3c**)

1.4. 2,4-Dimethyl-semicarbazid (**3d**)

2.1. 1,2-Bis(phenylcarbamoyl)-1-methyl-hydrazin (**4a**)

2.2. 1,2-Bis(cyclohexylcarbamoyl)-1-methyl-hydrazin (**4b**)

2.3. 1,2-Bis(butylcarbamoyl)-1-methyl-hydrazin (**4c**)

2.4. 1,2-Bis(methylcarbamoyl)-1-methyl-hydrazin (**4d**)

\*\*\* Eine dieser "Monocarbamoyldiaziridin-Semicarbazon-Umlagerung" ähnliche "Diaziridin-Hydrazon-Umlagerung" ist für 1,2-Dibenzoyl-diaziridine beschrieben und beinhaltet die Wanderung einer der beiden Benzoylgruppen<sup>11)</sup>.

11 E. Schmitz, D. Habisch und C. Gründemann, Chem. Ber. 100, 142 (1967).

Durch äquimolare Umsetzung von Methylhydrazin mit Phenyl-, Cyclohexyl-, Butyl-, Methyl-isocyanat in absol. Äther (bzw. bei 1.4 Benzol); 3c wurde als Hydrochlorid isoliert. Schmp. s. Tab. 1.

Ausb. %			Ber.: Gef.:	C	H	N
3a	97	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O (165.2)	58.17 58.30	6.71 6.84	25.44 25.42	
3b	82	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (171.3)	56.11 56.45	10.01 9.71	24.54 14.47	
3c-HCl	58	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O]Cl (181.7)	39.67 39.77	8.88 8.58	23.13 23.40	
3d	92	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O (103.1)	34.94 34.86	8.80 8.47	40.75 40.86	

Durch Umsetzung von Methylhydrazin mit Phenyl-, Cyclohexyl-, Butyl-, Methyl-isocyanat im Mol-Verhältnis 1 : 2 in Benzol unter Rückfluß (2.1., 2.2.), absol. Äther (2.3.) bzw. Dioxan (2.4.). Schmp. s. Tab. 1.

Ausb. %			Ber.: Gef.:	C	H	N
4a	78	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (284.3)	63.35 63.34	5.68 5.52	19.72 19.98	
4b	54	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (296.4)	60.78 60.49	9.52 9.24	18.90 19.05	
4c	47	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (244.3)	54.07 54.13	9.90 8.99	22.93 23.00	
4d	95	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (160.2)	37.49 37.69	7.55 7.30	34.98 34.47	

### 3.1. 1-Methyl-2-phenylcarbamoyl-3.3-pentamethylendiaziridin (6a)

#### 3.1.1. 1-Methyl-4-phenyl-semicarbazid (7a)

### 3.2. 1-Methyl-2-cyclohexylcarbamoyl-3.3-pentamethylendiaziridin (6b)

#### 3.2.1. 1-Methyl-4-cyclohexyl-semicarbazid (7b)

Durch äquimolare Umsetzung von 1-Methyl-3.3-pentamethylendiaziridin mit Phenyl- bzw. Cyclohexyl-isocyanat in Benzol erhielt man 6a und 6b; Lösen unter schwachem Erwärmen in 20proz. HCl gab nach Einengen und Aufnahme in Äthanol 7a-HCl und 7b-HCl, aus denen 7a und 7b mit Natriumcarbonat-Lösung freigesetzt und in Chloroform aufgenommen wurden. Schmp. s. Tab. 1.

	Ausb. %		Ber.:		
			C	H	N
6a	86	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (245.3)	68.55	7.81	17.13
			68.28	7.79	17.40
6b	82	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O (251.4)	66.88	10.03	16.73
			67.30	9.86	16.82
7a-HCl	52	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O ]Cl (201.7)	47.65	5.99	20.84
			47.70	6.19	20.60
7a		C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O (165.2)	58.17	6.71	25.44
			57.45	6.71	25.29
7b-HCl	81	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O ]Cl (207.7)	46.26	8.74	20.23
			46.13	8.61	20.26
7b		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (171.3)	56.11	10.01	24.54
			55.81	9.88	24.48

#### 4. Umsetzungen von 1.2-Dimethylhydrazin

4.1. mit 1 Mol Phenylisocyanat zu 1.2-Dimethyl-4-phenyl-semicarbazid (11a)

4.2. mit 1 Mol Cyclohexylisocyanat zu 1.2-Dimethyl-4-cyclohexylsemicarbazid (11b)

4.2.1. mit 2 Mol Cyclohexylisocyanat zu 1.2-Bis(cyclohexylcarbamoyl)-1.2-dimethyl-hydrazin (14b)

4.3. mit 1 Mol Methylisocyanat zu 1.2.4-Trimethyl-semicarbazid (11d) und 1.2-Bis(methylcarbamoyl)-1.2-dimethyl-hydrazin (14d)

#### 5. Umsetzungen von 1.2-Diäthylhydrazin

5.1. mit 1 Mol Cyclohexylisocyanat zu 1.2-Diäthyl-4-cyclohexylsemicarbazid (12b)

5.1.1. mit 2 Mol Cyclohexylisocyanat zu 1.2-Bis(cyclohexylcarbamoyl)-1.2-diäthyl-hydrazin (15b)

5.2. mit 1 Mol Phenylisocyanat zu 1.2-Bis(phenylcarbamoyl)-1.2-diäthyl-hydrazin (15a)

5.3. mit 1 Mol Methylisocyanat zu 1.2-Bis(methylcarbamoyl)-1.2-diäthyl-hydrazin (15d)

#### 6. Umsetzungen von 1.2-Diisopropylhydrazin

6.1. mit 1 Mol Phenylisocyanat zu 1.2-Diisopropyl-4-phenyl-semicarbazid (13a)

6.1.1. mit 2 Mol Phenylisocyanat zu 1.2-Bis(phenylcarbamoyl)-1.2-diisopropyl-hydrazin (16a)

6.2. mit 1 Mol Cyclohexylisocyanat zu 1.2-Diisopropyl-4-cyclohexyl-semicarbazid (13b)

6.3. mit 1 Mol Methylisocyanat zu 1.2-Diisopropyl-4-methyl-semicarbazid (13d)

In Benzol unter Eiskühlung (4.1., 4.2., 4.3., 5.3), Benzol bei Raumtemp. (5.1., 6.1., 6.2.), Benzol unter Rückfluß (5.1.1., 6.1.1.), Äther bei Raumtemp. (5.2.), Äther unter Rückfluß (4.2.1., 6.3.); 11d wurde als Hydrochlorid isoliert. Schmp. s. Tab. 2.

Ausb. %			Ber.: Gef.:	C	H	N
11a	92	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O (179.2)	60.32	7.31	23.45	
			60.61	7.07	23.74	
11b	91	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (185.3)	58.35	10.34	22.68	
			58.28	10.17	22.55	
11d-HCl	59	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O ]Cl (153.6)	31.28	7.87	27.35	
			31.17	7.71	27.25	
12b	42	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O (213.3)	61.93	10.87	19.70	
			62.37	10.33	19.81	
13a	81	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O (235.3)	66.35	9.00	17.86	
			66.75	9.12	17.56	
13b	58	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O (241.4)	64.69	11.28	17.41	
			65.12	11.33	17.52	
13d	46	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (173.3)	55.46	11.05	24.25	
			55.65	10.40	24.33	
14b	42	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (310.5)	61.91	9.74	18.05	
			61.56	9.62	17.87	
14d	3	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (174.2)	41.37	8.10	32.16	
			42.05	8.08	32.66	
15a	10	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (326.4)	66.24	6.79	17.17	
			66.41	6.84	17.17	
15b	9	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (338.5)	63.87	10.12	16.55	
			63.99	9.78	16.28	
15d	15	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (202.3)	47.51	8.97	27.70	
			47.80	8.92	27.61	
16a	20	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (354.5)	67.77	7.39	15.81	
			68.13	7.52	15.52	

7. Umsetzung von 4-Methylpyrazolidin im Mol-Verhältnis 1 : 1

7.1 mit Phenylisocyanat zu 1-Phenylcarbamoyl-4-methyl-pyrazolidin (18a) und 1.2-Bis(phenylcarbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (18a) und 1.2-Bis(phenylcarbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (19a)

7.2. mit 3-Chlorphenylisocyanat zu 1-(3-Chlorphenylcarbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (18a<sup>1</sup>)  
1.2-Bis(3-chlorphenyl-carbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (19a<sup>1</sup>)

7.3. mit 4-Chlorphenylisocyanat zu 1-(4-Chlorphenylcarbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (18a<sup>2</sup>) und  
1.2-Bis(4-chlorphenyl-carbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (19a<sup>2</sup>)

7.4. mit 4-Nitrophenylisocyanat zu 1-(4-Nitrophenylcarbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (18a<sup>3</sup>)

7.5. mit Cyclohexylisocyanat zu 1-(Cyclohexylcarbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (18b) und 1.2-Bis(cyclohexylcarbamoyl)-4-methyl-pyrazolidin (19b)

In Benzol unter Eiskühlung (7.1., 7.4.), Benzol bei Raumtemp. (7.2., 7.3.), Äther unter Eiskühlung (7.5.). Schmp. und Ausb. s. Tab. 3

		Ber.:	C	H	N
		Gef.:			
18a	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (205.3)	64.37	7.37	20.47	
		64.33	6.72	20.47	
18a <sup>1</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O (239.7)	55.12	5.89	17.53	
		55.35	5.13	17.42	
18a <sup>2</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O (239.7)	55.12	5.89	17.53	
		55.01	5.34	17.58	
18a <sup>3</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (250.3)	52.79	5.64	22.39	
		52.98	5.20	22.56	
18b	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O (211.3)			19.89	
				19.94	
19a	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (324.4)	66.65	6.22	17.27	
		66.62	6.22	17.40	
19a <sup>1</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (393.3)	54.97	4.61	14.25	
		55.06	4.80	14.26	
19a <sup>2</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (393.3)	54.97	4.61		
		54.86	4.71		
19b	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (336.5)	64.26	9.59	16.65	
		64.11	9.38	16.59	

## 8. Umsetzung von 3.3-Pentamethylendiaziridin

8.1. mit 1 Mol Phenylisocyanat zu 1-Phenylcarbamoyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (21a)

8.1.1. mit 2 Mol Phenylisocyanat zu 1.2-Bis(phenylcarbamoyl)-3.3-pentamethylen-diaziridin (22a)

8.2. mit 1 Mol Cyclohexylisocyanat zu 1-Cyclohexylcarbamoyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (21b)

8.2.1. mit 2 Mol Cyclohexylisocyanat zu 1.2-Bis(cyclohexyl-carbamoyl)-3.3-pentamethylen-diaziridin (22b)

8.3. mit 1 Mol bzw. 8.3.1. mit 2 Mol Butylisocyanat zu 1-Butylcarbamoyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (21c)

8.4. mit 1 Mol Methylisocyanat zu 1-Methylcarbamoyl-3.3-pentamethylen-diaziridin (21d)

8.4.1. mit 2 Mol Methylisocyanat zu 1.2-Bis(methylcarbamoyl)-3.3-pentamethylen-diaziridin (22d)

In Benzol bei 6° (8.1., 8.2., 8.3.), Benzol bei Raumtemp. (8.1.1., 8.2.1., 8.4.), Benzol bei 50° (8.4.1.), Benzol unter Rückfluß und Zusatz von Molekularsieb 4 Å (8.3.1.). Schmp. und Ausb. s. Tab. 4

## 9. Cyclohexanon-(4-phenyl-semicarbazon) (23)

9.1. durch Erwärmen von 21a auf 150° (Substanz schmolz sofort und erstarrte kurz darauf), Schmp. 198 – 200° (Dioxan)

9.2. durch Erhitzen äquimol. Mengen Cyclohexanon und 4-Phenyl-semicarbazid unter Zusatz von Eisessig, Schmp. 198 – 200° (Dioxan)

		Ber.:	C	H	N
		Gef.:			
21a	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (231.3)	67.50	7.41	18.17	
		67.35	7.43	18.38	
21b	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O (237.4)	65.78	9.77	17.70	
		65.71	9.67	17.74	
21c	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O (211.3)	62.53	10.02	19.89	
		62.59	9.79	19.80	
21d	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O (169.2)	56.78	8.94	24.83	
		56.40	8.79	24.89	
22a	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (350.4)	68.55	6.33	15.99	
		68.47	6.52	15.91	
22b	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (362.5)			15.45	
				15.21	
22d	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (226.3)	53.08	8.02	24.76	
		52.88	7.96	24.97	

C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (231.3)	Ber.:	C 67,50	H 7,41	N 18,17
	Gef. nach 9.1.	C 66,82	H 7,45	N 18,02
	Gef. nach 9.2.	C 67,06	H 7,50	N 18,04

Prof. Dr. G. Zinner, 33 Braunschweig, Beethovenstr. 55

[Ph 152].

H. Möhrle, W. Haug und E. Federolf

### Oxidation von $\alpha$ -Aminoketonen\*)

Aus den Pharmazeutischen Instituten der Universität Tübingen und  
der Freien Universität Berlin  
(Eingegangen am 23. Februar 1972)

N-Tertiäre  $\alpha$ -Aminoketone reagieren:

- 1) mit Perjodat zur Carbonsäure, Ameisensäure und sekundärem Amin
- 2) mit Bleitetraacetat zunächst zum Glyoxalderivat und zu sekundärem Amin; unter dem Einfluß von Hydroxylverbindungen kann das substituierte Glyoxal weiter zur Carbonsäure abgebaut werden
- 3) mit Quecksilber(II)-acetat und Quecksilber(II)-ADTA zum substituierten Glyoxal und zu sekundärem Amin, ohne Folgereaktionen. – Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

\* Teilweise aus der Dissertation W. Haug, Tübingen 1966.