

## „Phenyliminophosgenierung“ von Hydrazinen

Gerwalt Zinner\*, Michael Heitmann und Rüdiger Vollrath

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig  
Eingegangen am 13. Oktober 1980

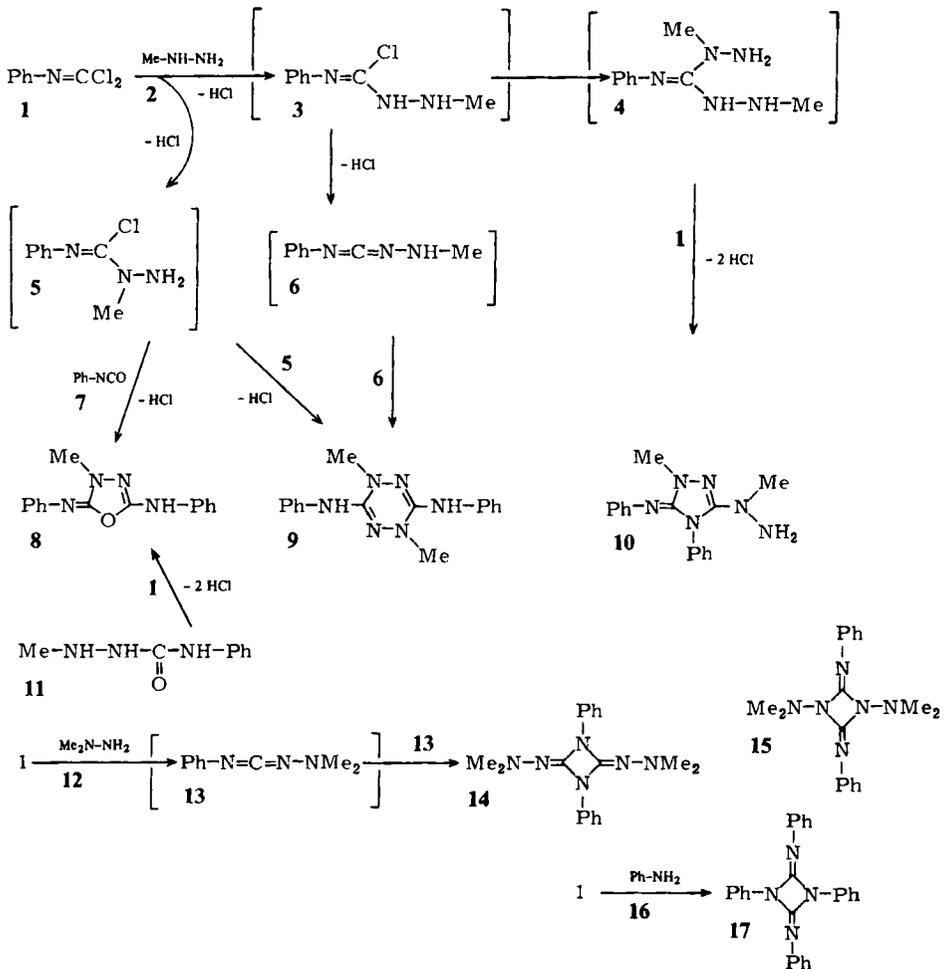
Die bei  $-10^\circ$  in THF durchgeführte schonende Umsetzung von *N*-Phenylcarbimiddichlorid („Phenyliminophosgen“) (**1**) mit Methylhydrazin (**2**) liefert weder das als Primärprodukt zu erwartende Chlorformamidrazon **5**, noch sein Isomer **3**; vielmehr isoliert man nach Abtrennen des mit überschüssigem Methylhydrazin gebildeten Hydrochlorids zwei andere Substanzen, nämlich die Hydrochloride von **9** und **10**, aus denen durch Alkalisieren diese Basen als Isomere mit der Massenzahl 294 und der Summenformel  $C_{16}H_{18}N_6$  freigegeben werden.

Das 1,2,4-Triazol-Derivat **10**<sup>1)</sup> wird in 16 % Ausbeute als Nebenprodukt erhalten; seine Bildung leiten wir aus dem Intermediat **4** ab. Als Hauptprodukt wird in 55 % Ausbeute das Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-Derivat **9** isoliert. Die Bildung dieser Verbindung mit zentrosymmetrischer Struktur<sup>1)</sup> läßt sich über das Intermediat **3** und Folgereaktion zum Aminocarbodiimid **6** durch dessen Dimerisierung erklären; wahrscheinlicher (da sich im Rohansatz IR-spektral keine Heterocumulen-Bande erkennen läßt) ist jedoch das zu **3** isomere Intermediat **5**, dessen Vorliegen aus dem Ergebnis der Reaktion des Rohansatzes mit Phenylisocyanat (**7**) gefolgert wird, die zu **8** führt, über dessen Synthese aus 1-Methyl-4-phenylsemicarbazid **11** und **1** wir bereits berichtet haben<sup>2)</sup>.

Verhindert man die für die Bildung der Dihydotetrazin-Struktur notwendige Beteiligung beider Hydrazin-*N*-Atome am Ringschluß durch Einsatz von 1,1-Dimethylhydrazin (**12**), so zeigt das IR-Spektrum des mit **1** erhaltenen öligen Rohprodukts die das Aminocarbodiimid **13** anzeigende Heterocumulen-Bande bei  $2110\text{--}2145\text{ cm}^{-1}$ . Nach baldigem Erstarren läßt sich dessen Dimer isolieren, dem eine Struktur als 1,3-Diazetan-Derivat<sup>3)</sup> zukommt, für die zwei Möglichkeiten **14** und **15** bestehen, von denen wir nach dem Ergebnis der IR-Vermessung (aufgespaltene Bande bei  $1730\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ ) der Struktur **14** den Vorzug geben: die Phenylimino-Gruppen in **15** sollten nämlich im längerwelligen Bereich absorbieren, wie etwa das von Richter beschriebene analoge Diphenylcarbodiimid-Dimer **17**<sup>4)</sup> ( $1675\text{--}1705\text{ cm}^{-1}$ ), das wir übrigens ergänzend zu Richter aus **1** und Anilin (**16**) hergestellt haben<sup>5)</sup>.

### Experimenteller Teil

1. Zu 20 mmol Methylhydrazin in 50 ml THF tropft man bei  $-10^\circ$  unter Rühren eine Lösung von 10 mmol *N*-Phenylcarbimiddichlorid in 20 ml THF, läßt 3 h nachrühren, saugt vom Niederschlag (Methylhydrazinhydrochlorid) ab und engt ohne Wärmeanwendung i. Vak. um ein Drittel ein. Beim Stehen im Kühlschrank erhält man zunächst **10**-HCl [Schmp.  $218\text{--}220^\circ$ ,  $M^+$  294, IR (KBr)  $3100\text{--}2300$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ], beim weiteren Stehenlassen **9**-HCl (Schmp.  $237\text{--}239^\circ$ ,  $M^+$  294, IR (KBr)  $3300\text{--}2600$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$ ). Alkalisieren ergibt



### 1.1. 1-Methyl-3-(1-methylhydrazino)-4-phenyl-5-phenylimino-Δ<sup>2</sup>-1,2,4-triazolin (10)

Ausb. 16 %, Schmp. 149–150° (Chloroform/Petrolether), M<sup>+</sup> 294, IR (KBr) 1633 cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO), δ (ppm) = 2,80 (s, CH<sub>3</sub>), 3,00 (s, CH<sub>3</sub>), 3,97 (s, NH<sub>2</sub>), 6,5–7,2 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,3–7,4 (mc, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

### 1.2. 1,4-Dimethyl-3,6-diphenylamino-1,4-dihydro-1,2,4,5-tetrazin (9)

Ausb. 55 %, Schmp. 208–210° (DMSO/Petrolether), M<sup>+</sup> 294, IR (KBr) 1636 cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO), δ (ppm) = 3,00 (s, 2 CH<sub>3</sub>), 6,8–7,5 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,63 (s, 2 NH).

2. Ein gleicher Reaktionsansatz wird (nach Entfernen des Methylhydrazin-hydrochlorids ohne Wärmeanwendung i. Vak. von allen flüchtigen Substanzen befreit) mit 10 mmol Phenylisocyanat in 20 ml THF versetzt und 6 h nachgerührt. Man erhält in 60 % Ausb. das Hydrochlorid von 4-Methyl-2-phenylamino-5-phenylimino-Δ<sup>2</sup>-1,3,4-oxadiazolin (8), Schmp. 208–210°<sup>(26)</sup>.

3. Zu einer Lösung von 10 mmol 1,1-Dimethylhydrazin und 20 mmol Triethylamin in 50 ml Dioxan tropft man unter Eiskühlung 10 mmol *N*-Phenylcarbimiddichlorid in 25 ml Dioxan, rührt einige h nach, entfernt den Niederschlag (Triethylamin-hydrochlorid) und bringt i. Vak. zur Trockne; der ölige Rückstand [IR (Film) 2150 cm<sup>-1</sup>] erstarrt nach kurzem und wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 40 %, Schmp. 207°, Mol.-Masse (osm.) 323, IR (KBr) 1740, 1730 cm<sup>-1</sup>: 2,4-Bis(dimethylhydrazono)-1,3-diphenyl-1,3-diazetan (**14**) oder 1,3-Bis(dimethylamino)-2,4-diphenylimino-1,3-diazetan (**15**)<sup>3</sup>.

#### 4. 1,3-Diphenyl-2,4-diphenylimino-1,3-diazetan (**17**)<sup>3</sup>

Zu einer Lösung von 100 mmol Anilin und 200 mmol Triethylamin in 50 ml Dioxan tropft man unter Rühren 100 mmol *N*-Phenylcarbimiddichlorid, rührt 12 h nach, entfernt den Niederschlag (Triethylamin-hydrochlorid) und bringt i. Vak. zur Trockne; der ölige Rückstand [IR (Film) 2110–2145 cm<sup>-1</sup>] erstarrt nach kurzem und wird aus Dioxan/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 80 %, Schmp. 162–163° [Lit.<sup>4</sup>) 163–164°], Mol.-Masse (osm.) 363, IR (KBr) 1704–1675 cm<sup>-1</sup>.

### Analysen

<b>9</b> und <b>10</b> :	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> (294,4)	Ber. C 65,3 H 6,16 N 28,6	
	Gef. für <b>9</b>	C 64,9 H 5,83 N 28,5	
	Gef. für <b>10</b>	C 64,9 H 6,16 N 28,5	
<b>14/15</b> :	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> (322,4)	Ber. C 67,1 H 6,88 N 26,1	Gef. C 67,0 H 6,88 N 26,0
<b>17</b> :	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> (388,5)	Ber. C 80,4 H 5,19 N 14,4	Gef. C 79,9 H 5,12 N 14,1

### Literatur

- 1 Für die Diskussion über den Ausschluß möglicher Alternativ-Strukturen verweisen wir auf die Dissertation *M. Heitmann*, Braunschweig 1978.
- 2 G. Zinner und M. Heitmann, Arch. Pharm. (Weinheim) im Druck.
- 3 Nomenklatur (statt *1,3-Diazetid*) nach: Pure Appl. Chem. 51, 1996 (1979).
- 4 R. Richter, Chem. Ber. 101, 174 (1968).
- 5 Dissertation *R. Vollrath*, Braunschweig 1969.
- 6 Nach Zusatz von Ligroin zur Mutterlauge erhält man noch 20 % freie Base, jedoch nicht mit Schmp. 46–49°<sup>2)</sup>, sondern 133–134°, vermutlich als Modifikation mit intermolekularer H-Verbrückung. [KPh 192]

© Verlag Chemie, GmbH D-6940 Weinheim, 1981 – Printed in the Federal Republic of Germany  
 Verantwortlich für die Redaktion: Prof. Dr. J. Knabe, D-6600 Saarbrücken, Fachbereich 14 der Universität des Saarlandes, Fachrichtung 14.2, Pharmazeutische Chemie. – Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Schwöbel, D-6940 Weinheim – Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer: Dr. Helmut Grünwald und Hans Schermer), D-6940 Weinheim, Postfach 1260/1280 – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsgüter für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestraße 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u. dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Es handelt sich häufig um gesetzlich eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie in dieser Zeitschrift nicht als solche gekennzeichnet sind. – Satz: Hans Richarz, Publikationsservice, Sankt Augustin. – Unverlangt zur Rezension eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.  
 Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that copier pay the stated per copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U. S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.