

Di- und trimeres Dimethylaminoisocyanat. Strukturen und Spektren

Di- and Trimeric Dimethylaminoisocyanate. Structures and Spectra

V. Zürn, W. Schwarz, W. Rozdzinski und A. Schmidt*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

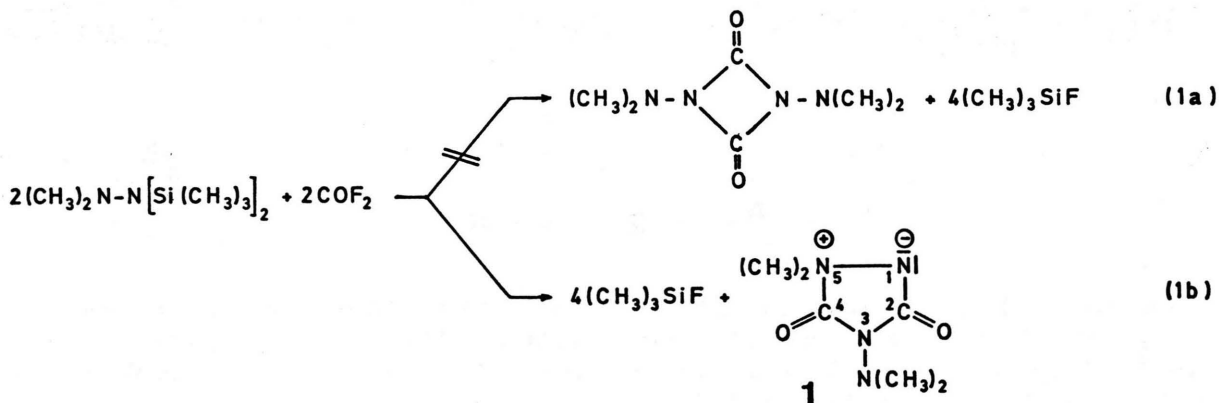
Z. Naturforsch. **37b**, 81–90 (1982); eingegangen am 24. Juli 1981

N-Heterocyclic Compounds

N,N-Dimethyl-N',N'-bis(trimethylsilyl)hydrazine reacts with fluorophosgene to yield 5,5-dimethyl-3-dimethylamino-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidide (1). With phosgene, 1-methyl-2-chloroformyl-4-dimethylamino-1,2,4-triazolidine-3,5-dione (5) can be prepared. The thermal decomposition of N,N-dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-trimethylsilyl-hydrazine gives 1,3,5-tris(dimethylamino)-1,3,5-hexahydrotriazine-2,4,6-trione (2) and 1,2-dimethyl-4-dimethylamino-1,2,4-triazolidine-3,5-dione (3). 2 can also be prepared by thermal decomposition of N,N-dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-fluoroformylhydrazine (4). The crystal and molecular structures of 1 and 2 were determined by X-ray analysis. The ^1H NMR and vibrational data of 1-5 were communicated. The mass spectra of 1-3 were measured and discussed.

Während aromatische Isocyanate leicht zu Diazetidin-2.4-dionen cyclisiert werden können [2], gibt es für die entsprechenden aliphatischen 4-Ringe nur wenige Beispiele [3–6]. Im Rahmen unserer Untersuchungen [3] an solchen Substanzen interessierten uns die Schwingungsspektren des von zwei Arbeitskreisen [7, 8] erwähnten N,N'-Bis(dimethylamino)-diazetidin-2.4-dions.

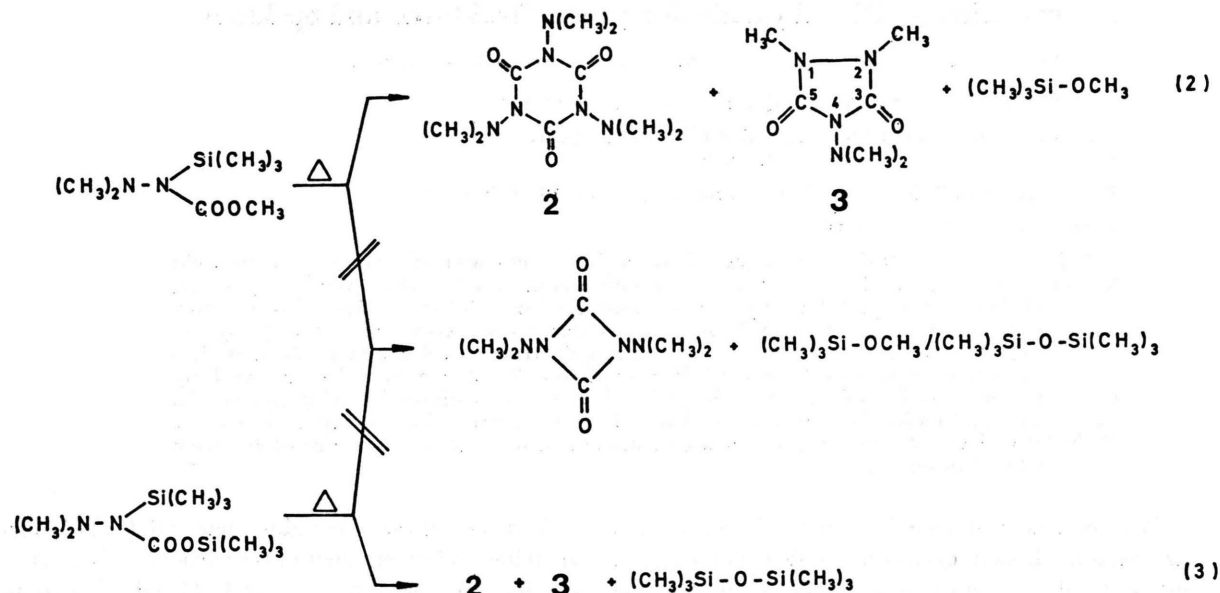
Versuche, diese Verbindung nach Gl. (1a) [7] darzustellen, schlugen auch unter variierten Bedingungen fehl. Wir erhielten stets (Gl. (1b)) das bekannte [9, 10] 5,5-Dimethyl-3-dimethylamino-2,4-dioxo-5-azonia-imidazolidid (**1**), das die gleiche Zusammensetzung besitzt wie das erwartete Diazetidin-2,4-dion. Offenbar oligomerisiert jedoch das eventuell intermediär auftretende Dimethylaminoisocyanat



unter den Reaktionsbedingungen nicht in einer $[2+2]$ -, sondern in einer $[2+3]$ -dipolaren Cycloaddition. Aus der Reihe der bisher unbekannten Aminoisocyanate wurde unseres Wissens nur die Diethylverbindung massenspektrometrisch nachgewiesen.

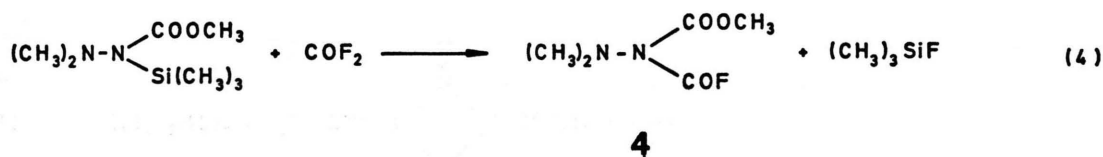
Auch thermische Zersetzungen der Hydrazinderivate der Gl. (2) und (3) führten nicht, wie von Sheludyakov [8] beschrieben, zum Diazetidin-2,4-

dion, sondern zu einem leicht trennbaren Gemisch des erst kürzlich [12] erstmals beschriebenen und dort auf anderem Wege erhaltenen 1.3.5-Tris-(N.N.N-dimethylamino)-1.3.5-hexahydrotriazin-2.4.6-trions (2) (trimeres Dimethylaminoisocyanat) und des 1.2-Dimethyl-4-dimethylamino-1.2.4-triazolidin-3.5-dions (3), das auch durch thermische Umlagerung von 1 erhalten wird [12].



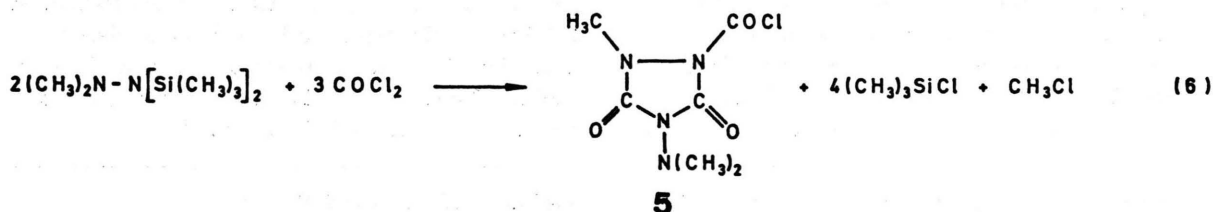
2 wird auch erhalten nach Gl. (5) durch Thermolyse von N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-fluor-

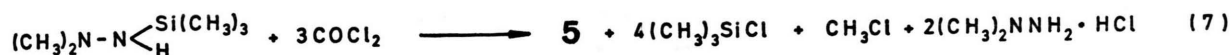
formylhydrazin, das wir erstmals nach Gl. (4) darstellen konnten.



Umsetzungen der Komponenten der Gl. (6) und (7) nach Sheludyakov [8] lieferten ebenfalls nicht das Vierringsystem, sondern Gemische mehrerer anderer Substanzen. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen lassen sich die Umsetzungen so steuern, daß in hohen Ausbeuten das bisher unbekannte 1-Methyl-2-chlorformyl-4-dimethylamino-1.2.4-tri-

azolidin-3.5-dion (5) resultiert. Dieses ist auch nach Gl. (8) darstellbar, was nahelegt, daß die Reaktionen nach Gl. (6) und (7) über 1 verlaufen. Wenn nach Gl. (1) 1 und nicht das Fluorderivat von 5 gebildet wird, dann liegt das an der abgeschwächten Reaktionsfähigkeit des Fluorphosgens.





Wie unsere Untersuchungen zeigen, ist das 1.3-Bis(dimethylamino)diazetidin-2.4-dion nach den bisher beschriebenen Verfahren nicht zugänglich. Weitere Versuche zu dessen Darstellung auf anderen Wegen sind noch im Gange.

Um Informationen zu erhalten über die Bindungsabstände in Abhängigkeit von der Struktur haben wir von den beiden festen Verbindungen **1** und **2** Röntgenstrukturanalysen angefertigt.

Strukturen von **1** und **2**

Die Bestimmung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Beugungsintensitäten beider Verbindungen erfolgte bei ca. 173 K an einem automati-

schen Einkristalldiffraktometer Syntex P2₁. Die Kristalldaten sind in Tab. I aufgeführt.

Für die Strukturbestimmung von **1** konnten bis $2\theta_{\text{max}} = 65^\circ$ 836 Reflexe (69 mit $I < 2\sigma(I)$) erfaßt werden (jeweils ω -Scan, Graphitmonochromator, MoK α -Strahlung). Die systematischen Auslöschungen ($h0l:l=2n+1$) bei **1** ließen die Raumgruppen Cmc, Cmc₂₁ und Cmc₂ zu, von denen sich die azentrische Raumgruppe Cmc₂₁ [13] im Laufe der Strukturbestimmung als richtig herausstellte.

Bei **2** konnten bis $2\theta_{\text{max}} = 65^\circ$ 903 unabhängige Reflexe vermessen werden, von denen 98 eine Intensität $I < 2\sigma(I)$ hatten. Auf Grund der Bedingung für die Nichtauslöschung von Reflexen (Hexagonale Aufstellung $hkl:l=-h+k+l=3n$, $h\bar{h}0l:l=2n$) kamen die azentrische Raumgruppe R3c sowie die zentrosymmetrische Raumgruppe R $\bar{3}c$ in Frage. Da im untersuchten Feststoff pro mol **2** ein mol Acetonitril enthalten ist, erschien die Raumgruppe R3c [13] von vornherein als wahrscheinlicher. Die Lösung beider Strukturen erfolgte über direkte Methoden mit dem Programm Multan [14].

Die Atomlagen des Kristallacetonitrils in **2** sowie die Lagen der H-Atome von **1** und **2** wurden durch anschließende Fourier- bzw. Differenz-Fouriersynthesen ermittelt.

Die Verfeinerungen jeweils mit voller Matrix, bei der die F_o -Werte mit einem Gewicht versehen waren, das der Standardabweichung auf Grund des statistischen Fehlers der Messung angepaßt war, konvergierten mit isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome) bei $R = .091$ für **1** und $R = .084$ für **2**, mit anisotropen Temperaturparametern unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome (isotrop) bei $R = .036$ (**1**) und $R = .028$ (**2**), wobei $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$. Die Anzahl der dabei verfeinerten Parameter betrug einschließlich des Skalenfaktors bei **1** 40 bzw. 90 und bei **2** 42 bzw. 91. Bei beiden Strukturen wurde weder eine Absorptions- noch eine Extinktionskorrektur angebracht*.

Tab. I. Kristalldaten von **1** und **2***.

	1	2	
Summenformel	C ₆ H ₁₂ N ₄ O ₂	C ₁₁ H ₂₁ N ₇ O ₃	} mit Acetonitril
Formelgewicht	172,22	299,39	
Elementarzelle	ortho-rhombisch	rhomboedrisch	
		hexagonale	rhomboedrische
		Aufstellung	
<i>a</i> [pm]	926,2(3)	938,6(2)	1114,0(3)
<i>b</i> [pm]	719,1(2)		
<i>c</i> [pm]	1275,5(4)	2919,9(4)	
α [°]			49,83(2)
<i>V</i> [pm ³]	$849,52 \times 10^6$	$2227,72 \times 10^6$	$742,57 \times 10^6$
Raumgruppe	Cmc ₂₁	R3c	
Laufende Nr. der International Tables	36	161(2)	161(1)
<i>Z</i>	4	6	2
$\rho_{\text{röntg.}}$ [g/cm ³]	1,346	1,339	
$\rho_{\text{exp.}}$ [g/cm ³]	1,33	1,33	

* In dieser und den folgenden Tabellen geben Zahlen in Klammern die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimale an.

* Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren, der anisotropen Temperaturfaktoren sowie der Bindungsabstände und -winkel der H-

Tab. II. Orts- ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturparameter (in pm^2) von **1** und **2**.

	Atom	x/a	y/b	z/c	U	Zähligkeit der Lagen	Wyckoff-Symbol
1	N1	5000	366(3)	2595	174(11)	4	a
	N2	5000	2201(3)	2093(2)	200(11)	4	a
	C1	5000	3440(3)	2865(2)	167(12)	4	a
	N3	5000	2501(3)	3882(2)	190(10)	4	a
	C2	5000	658(3)	3786(2)	171(12)	4	a
	C11	3674(2)	— 689(2)	2282(2)	223 (9)	8	b
	O1	5000	5157(3)	2806(2)	244(11)	4	a
	N4	5000	3336(3)	4889(2)	201(11)	4	a
	C41	3683(2)	4452(3)	5049(2)	269(10)	8	b
	O2	5000	— 619(3)	4393(2)	266(11)	4	a
2	N1	— 1850(1)	4750(2)	2541(1)	107 (8)	18	b
	C1	— 1836(2)	3266(2)	2523(1)	125 (9)	18	b
	N2	— 354(1)	6264(1)	2504(1)	138 (9)	18	b
	C21	507(2)	6448(2)	2071(1)	188(11)	18	b
	C22	694(2)	6641(2)	2909(1)	164(10)	18	b
	O1	— 573(1)	3225(1)	2500	155 (8)	18	b
	N3	0	0	3226(1)	283(20)	6	a
$\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{N}$	C3	0	0	2834(1)	196(17)	6	a
	C31	0	0	2336(1)	160(16)	6	a

Die Rechnungen für die Strukturbestimmung von **1** und **2** wurden auf der Rechenanlage CDC 6600/Cyber 174 des Universitätsrechenzentrums mit dem Programmsystem „X-Ray 76“ [14] durchgeführt. Zur Berechnung der Atomformfaktoren wurden die Werte von Cromer und Mann [15] verwendet.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in den Tabn. II–IV und den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Die angegebenen Ortsparameter bei **2** beziehen sich auf die hexagonale Aufstellung.

In **1** und **2** liegen die Ringsysteme sowie die N-Atome der Dimethylaminogruppierungen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene, während die beiden C-Atome der Dimethylaminogruppen symmetrisch ober- und unterhalb dieser Ebene liegen. Da alle Dimethylaminogruppen in **2** im festen Zustand gleichsinnig gewinkelt sind, besitzt dieses C_{3h} -Symmetrie. Das Ylid **1** gehört zur Punktgruppe C_s und zeigt damit eine niedrigere Molekülsymmetrie.

Die Winkel im Ringsystem von **2** sind praktisch identisch mit denen in der Cyanursäure [17]. Jedoch sind in der Cyanursäure der CN-Bindungsabstand mit 136,9 pm deutlich kürzer, der CO-Abstand mit 121,6 pm deutlich länger als in **2**. Dies zeigt, daß

Atome der Methylgruppen sind beim Fachinformationszentrum, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50086, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

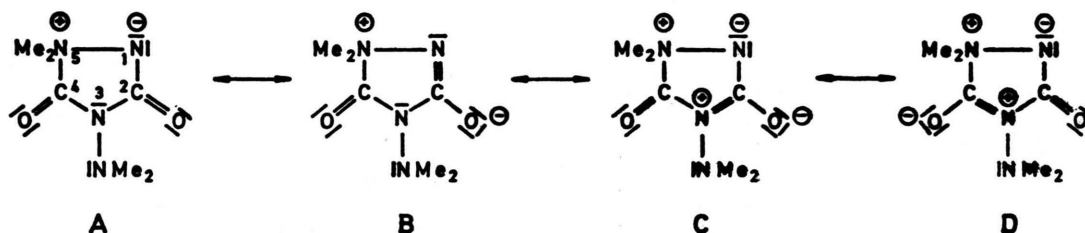
Tab. III. Ortsparameter ($\times 10^3$) und isotrope Temperaturfaktoren (in pm^2) der H-Atome in **1** und **2**.*

	Atom	x/a	y/b	z/c	U
1	H 111	282(2)	5(4)	251(2)	218(50)
	H 112	371(2)	— 194(3)	262(2)	261(57)
	H 113	365(3)	— 87(4)	155(3)	499(79)
	H 411	287(2)	362(3)	499(2)	314(58)
	H 412	359(2)	553(3)	458(2)	263(60)
	H 413	375(3)	499(4)	574(2)	386(65)
2	H 211	138(3)	769(3)	205(1)	301(56)
	H 212	104(3)	579(3)	205(1)	320(54)
	H 213	— 29(3)	611(2)	182(1)	212(48)
	H 221	118(2)	593(3)	295(1)	268(55)
	H 222	164(3)	778(3)	286(1)	203(48)
	H 223	14(2)	658(3)	318(1)	183(48)
	H 31	109(2)	42(3)	224(1)	361(56)

* Die ersten beiden Ziffern der Bezeichnung der H-Atome entsprechen der des C-Atoms an das sie gebunden sind.

die Resonanz innerhalb der NCO-Gruppierung in der Cyanursäure ausgeprägter ist, was sicher dadurch bedingt ist, daß in der Cyanursäure wegen der, im Vergleich zur NN-Bindung in **2**, höheren Polarität der NH-Bindung dem Ringstickstoffatom mehr Ladung zur Verfügung steht.

Bedingt durch die Ylidstruktur zeigen die NCO-Gruppierungen in **1** erwartungsgemäß stark verschiedene Bindungsabstände. So ist der Abstand N(1)C(2) wegen der formal positiven Ladung am N(1) erheblich länger als N(3)C(1), während N(2)C(1)



Tab. IV. Bindungsabstände (in pm) und -winkel (in °) in 1 und 2.

1	N1-N2	146,6(3)	N3-C1	146,2(4)
	N1-C2	153,4(4)	N3-C2	133,1(3)
	N1-C11	149,8(2)	N3-N4	141,8(3)
	N2-C1	132,9(4)	C2-O2	120,2(4)
	C1-O1	123,7(3)	N4-C41	147,5(2)
	N2-N1-C2	108,0(2)	C1-N3-C2	112,2(3)
	C11-N1-C11'	110,2(2)	C1-N3-N4	127,4(2)
	N2-N1-C11	109,9(2)	C2-N3-N4	120,4(3)
	C2-N1-C11	109,5(2)	N1-C2-N3	103,2(2)
	N1-N2-C1	106,3(2)	N1-C2-O2	122,3(2)
	N2-C1-N3	110,3(2)	N3-C2-O2	134,6(3)
	N2-C1-O1	128,7(3)	C41-N4-C41'	111,7(2)
	N3-C1-O1	121,0(3)	N3-N4-C41	110,9(1)
2	N1-C1	140,0(2)	N3-C3	114,5(4)
	N1-N2	141,7(1)	C3-C31	145,5(4)
	N2-C21	146,4(3)		
	N2-C22	146,4(3)		
	C1-O1	120,7(2)		
	C1-N1-C1'	125,2(1)	N1-N2-C22	112,9(1)
	C1-N1-N2	119,8(1)	N1-C1-N1'	114,5(2)
	C1'-N1-N2	114,2(2)	N1-C1-O1	122,1(1)
	C21-N2-C22	114,0(1)	N1'-C1-O1	123,4(2)
	N1-N2-C21	113,3(1)	N3-C3-C31	180,0(0)

Die internen Bindungsabstände der Methylgruppen liegen bei 1 zwischen 93,9 und 100,0 (im Mittel 97,2) und bei 2 zwischen 92,8 und 103,8 (im Mittel 96,8) pm.

und N(3)C(2) praktisch gleich sind. Auf Grund der im Mittel kürzeren Abstände N(2)C(1)N(3) wird C(1)O(1) signifikant länger als C(2)O(2), was zeigt, daß die Grenzformen B und C in beträchtlichem Ausmaß am Grundzustand von 1 beteiligt sein müssen.

Spektren

Die Schwingungsspektren von 1-5 sind außerordentlich bandenreich, so daß eine vollständige Zuordnung nur mit Vorbehalten möglich ist. Aus diesem Grund werden in Tab. V nur die charakteristischen CO-Valenzfrequenzen, die z. T. in der Literatur [10, 12] erwähnt sind, einander gegenübergestellt. Die vollständigen Datensätze und Kopien der

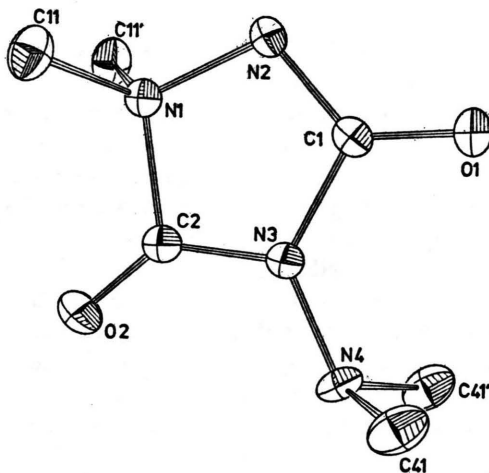


Abb. 1. Molekülstruktur von 1. Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [16] verwendet.

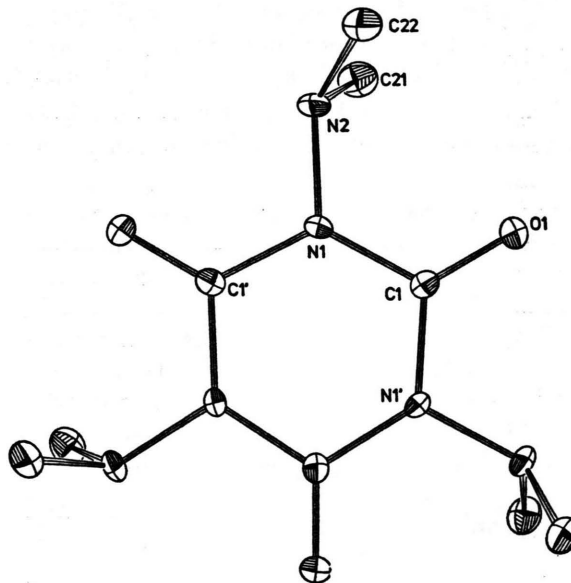


Abb. 2. Molekülstruktur von 2.

Tab. V. Vergleich der Carbonylfrequenzen von 1–5.

	1		2		3		4	5	
	IR _{test}	Ra _{test}	IR _{test}	Ra _{in H₂O}	IR _{fl.}	Ra _{fl.}	IR _{fl.}	IR _{fl.}	Ra _{fl.}
$\nu\text{C=O}$ Gl.T.	1822sst 1790[10]	1825(200)	1780mst	1778(1000)p	1775Sch 1780[10]	1772(152)p	—	1812mst	1812(295)p
$\nu\text{C=O}$ Geg.T.	1683sst 1670[10]	1687(87)	1725sst 1718[12]	1725(0)	1715sst 1730[10]	1724(16)dp	—	1754sst	1756(166)dp
νCO (Hal)	—	—	—	—	—	—	1830sst	1836mst	1836(92)tp
νCO (OMe)	—	—	—	—	—	—	1765sst	—	—

Spektren können von den Autoren angefordert werden.

Durch Vergleich von IR- und Raman-Spektren lassen sich die Carbonylfrequenzen von 1, 2, 3 und 5 auf Grund der Polarisierung und Intensität eindeutig den Gleich- und Gegentaktschwingungen zuordnen. Dabei kann angenommen werden, daß für 1 die frequenzhöhere Bande im wesentlichen durch die CO-Gruppierungen mit dem kürzeren Bindungsabstand bedingt wird und umgekehrt. In 5 absorbieren die Carbonylgruppen bei höheren Frequenzen als in 2 und 3. Das deutet eine Störung der Resonanz innerhalb des Ringsystems durch die Chlorformylgruppe, die selbst bei 1836 cm⁻¹ am kurzwelligsten absorbiert, an. Auch in 4 findet man die CO-Valenzschwingung der Fluorformylgruppe in höchster Lage. Die Estercarbonylfrequenz in 4 ist gegenüber der im N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-trimethylsilylhydrazin nach höheren Wellen verschoben, was zeigt, daß auch hier durch die Halogenformylgruppe eine Einschränkung der Mesomerie erfolgt.

Tab. VI gibt einen Vergleich der ¹H-NMR-Daten, die teilweise bekannt sind, jedoch im Falle von 1

Tab. VI. Vergleich der ¹H-NMR-Daten von 1–5.

	δ [ppm] N–N(CH ₃) ₂	>NCH ₃	> $\overset{+}{\text{N}}$ (CH ₃) ₂	OCH ₃
1	2,94 3,0 [10]*	—	3,28 3,30 [10]*	—
2	2,94 2,95 [12]	—	—	—
3	2,94 2,84 [10]*	3,14 3,12 [10]*	—	—
4	2,75/2,78 Int. 1:1	—	—	3,87
5	2,96	3,37	—	—

* Keine Lösungsmittelangabe.

und 3 von unseren Werten Abweichungen zeigen, die sicher Lösungsmittelbedingt sind.

1–3 wurden wegen ihrer sehr unterschiedlichen Strukturen massenspektrometrisch untersucht. Die Ergebnisse der durch Elektronenstoß, mit Energien von 20 und 70 eV, eingeleiteten Ionisierung und Fragmentierung sind in Tab. VII zusammengestellt. Dabei sind *m/e*-Werte nur angeführt, wenn sie wenigstens bei einer Anregungsenergie eine Intensität größer (10%), bezogen auf den Basispeak (100%), erreichen. Da für mehrere *m/e*-Werte (niederaufgelöste Spektren) verschiedene Zusammensetzungen möglich sind, wurden für eine Reihe von Bruchstücken die genauen Massenzahlen bestimmt. Die Zuordnung der höheren Massen zu den zugehörigen Ionen kann Tab. VIII entnommen werden. In dieser sind bei Massenfeinbestimmungen, wenn mehrere Ionensorten eine nominelle Masse repräsentieren, die nach dem Peak-Match-Verfahren gemessenen Massen sowie deren prozentualen Anteile (bezogen auf den Basispeak) jeweils in Klammern angegeben.

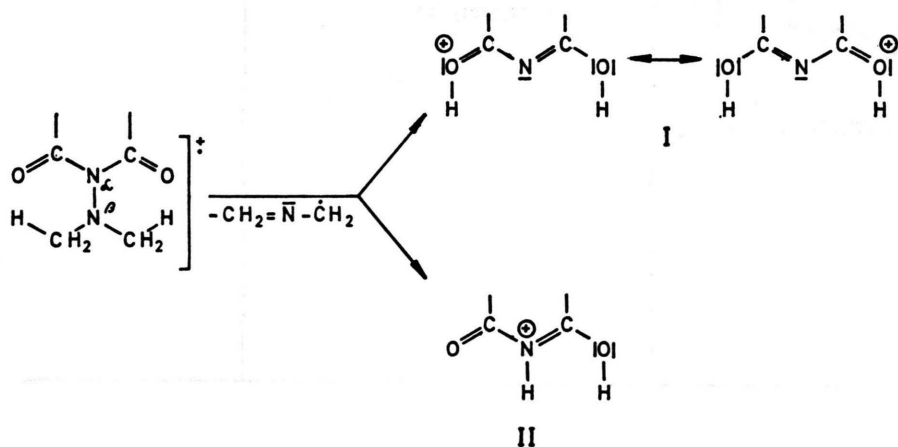
In der Literatur [12] sind für 2 einige *m/e*-Werte (216, 173, 171, 139, 86; ohne Intensitäten und ohne Zuordnung) angegeben, von denen aber nur drei mit den von uns ermittelten Werten numerisch übereinstimmen.

Für 1–3 werden die Molekülpeaks bei beiden Ionisierungsenergien gefunden. Wie die Massenfeinbestimmung zeigt, bestehen die ersten Tochterionen von 2 und 3, die gleichzeitig die Basispeaks darstellen, nur aus einem Fragmention, während sich aus dem Molekülion von 1 zwei erste Tochterionen im Verhältnis 8:1 bilden, von denen jedoch keines dem Basispeak entspricht. Dieser ist vielmehr Dimethylaminoisocyanat (*m/e* 86). Die genannten Fragmente können entweder die mesomeriestabilisierte Struktur I besitzen, und dann in einer

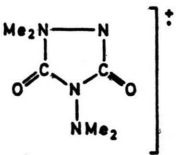
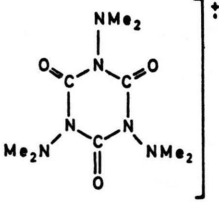
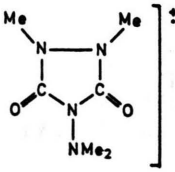
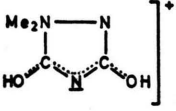
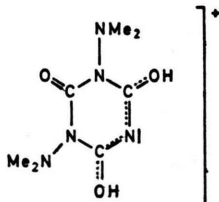
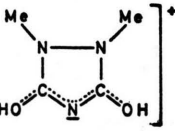
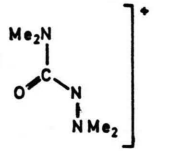
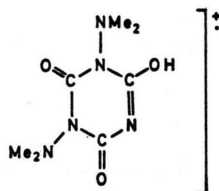
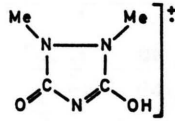

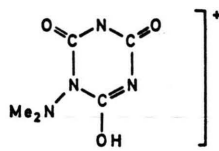

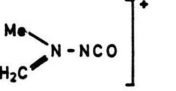

Tab. VII. Massenspektren von 1-3. Intensitäten bezogen auf Basispeak = 100%.

<i>m/e</i>	Ion	1 20 eV	70 eV	2 20 eV	70 eV	3 20 eV	70 eV
258	↑	—	—	24,0	14,1	—	—
216		—	—	100,0	67,5*(1)	—	—
215		—	—	38,3	20,8	—	—
172		16,7	13,5			40,4	25,8
171	Siehe Tab. VIII			11,0	12,5*(1)		
130		42,5	33,3*(2)	14,3	34,2*(2)	100,0	100,0*(1)
129				28,8	40,3*(1)	56,0	41,4
86		100,0	100,0*(1)	12,0	100,0*(1)		
85		1,2	12,4	1,4	29,9		
72	↓	0	11,2*(1)				
59	Me ₂ NNH ⁺			2,5	32,7	6,8	52,2*(1)
58	Me ₂ NN ⁺	9,8	46,3	4,4	46,7		
45	Me ₂ NH ⁺			1,2	12,2	1,6	29,9
44	Me ₂ N ⁺			19,3	38,6	6,5	21,4
	MeNHCH ₂ ⁺						
43		4,0	98,6*(3)	4,7	83,0	5,5	62,2*(4)
	MeN=CH ₂ ⁺		14,8				15,6
	MeNN ⁺		72,9				33,6
	MeCO ⁺		0				7,5
	HNCO ⁺		10,8				5,6
			98,6%				62,2%
42	CH ₂ =N=CH ₂ ⁺ N=C=O ⁺	1,0	21,2	1,5	23,3	1,3	24,5
41	CH ₂ =NCH ⁺			2,4	31,7		
40	CH ₂ NC ⁺			0	16,3		
30	H ₂ CO ⁺ CH ₃ NH ⁺					6,9	21,0

* Genaue Massenbestimmung. Die Werte in Klammern geben die Anzahl der Bruchstückionen des entsprechenden *m/e*-Wertes an. Bei mehreren Bruchstückionen gleicher Masse sind deren Summenformeln und prozentuale Anteile angeführt.



Tab. VIII. Strukturvorschlag für die schweren Fragmentationen von 1-3.

1	2	3
 <p>M⁺ (m/e 172)</p>	 <p>M⁺ (m/e 258)</p>	 <p>M⁺ (m/e 172)</p>
 <p>(m/e 130,0618; 29,6%)</p>	 <p>(m/e 216,1096; 67,5%)</p>	 <p>(m/e 130,0616; 100%)</p>
 <p>(m/e 130,0980; 3,7%)</p>	 <p>(m/e 215)</p>	 <p>(m/e 129)</p>
 <p>(m/e 86,0480; 100%)</p>	 <p>(m/e 171,0518; 12,5%)</p>	 <p>(m/e 86,0481; 100%)</p>
 <p>(m/e 85)</p>		
 <p>(m/e 72,0450; 11,2%)</p>		

„Mc Lafferty + 1“-Umlagerung entstanden sein, oder aber in Struktur II vorliegen, die ebenfalls aus einer zweifachen cyclischen Umlagerungsreaktion resultiert, wobei die beiden Umlagerungen sicher nicht synchron verlaufen. Wir neigen dazu, I den Vorzug zu geben. Die Mesomerie in I ist im entsprechenden Fragment von 1 gestört, was die Ursache für dessen geringere Intensität sein dürfte. Für 2 und 3 werden Bruchstücke m/e 215 (2) und 129 (3) gefunden, die so entstanden sein dürften, daß nach einfacher „Mc Lafferty“-Umlagerung der Molekülonen die N–N-Bindung spaltet. m/e 130 besteht bei 2 wie auch bei 1 aus zwei Ionensorten, jedoch besitzen nur die mit hohem prozentualen Anteil die gleiche Summenformel. Ob diese für 1 und 2 in derselben Struktur vorliegen, scheint fraglich. Für 2 könnte das bevorzugte Fragment auch ein Vierringsystem sein, ebenso wie m/e 129. m/e 43 wird bei hoher Ionisierungsenergie mit großer Intensität gebildet. Bei 1 und 3 wurde durch Hochauflösung gezeigt, daß drei bzw. vier Bruchstückionen gebildet werden, von denen CH_3N_2^+ jeweils das intensivste Signal ergibt. Dimethylaminoisocyanat (m/e 86) tritt nur bei 1 und 2 auf, während dieses Fragment bei 3 nicht gefunden wird.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren von 1–3 wurden mit einem MAT 711 der Firma VARIAN MAT mit Direkt-einlaß bei Elektronenenergien von 20 und 70 eV angefertigt. Die Einlaßtemperaturen lagen zwischen 300 und 350 K, die Quelltemperaturen zwischen 405 und 455 K. Die Auflösung betrug 1000, im Falle der Massenfeinbestimmung 11000.

Die ^1H -NMR-Daten wurden mit einem WP 60 der Firma BRUKER an gesättigten CDCl_3 -Lösungen gegen TMS als externem Standard vermessen. Chem. Verschiebungen in ppm.

Die IR-Daten wurden mit einem IR-Spektrophotometer PE 457 (PERKIN-ELMER) an Nujol- bzw. Hostaflonverreibungen bzw. kapillar zwischen NaCl-Scheiben ermittelt. Die Raman-Spektren wurden mit einem Coderg-Laser-Gerät PHO, durch Anregung mit der 4880-Å-Linie eines Argon-Gaslasers, registriert.

5.5-Dimethyl-3-dimethylamino-2.4-dioxo-5-azoniaimidazolidid (1)

In eine Lösung von 20,45 g (0,1 mol) N,N-Dimethyl-N'-N'-bis(trimethylsilyl)-hydrazin [18] in 50 ml Diethylether abs. wird bei -30°C ein langsamer Strom von Fluorophosgen eingeleitet (Blasen-zähler) bis keine merkliche Aufnahme des Gases

mehr erfolgt. Anschließend läßt man langsam auf 0°C anwärmen und filtriert bei dieser Temperatur vom wenig entstandenen Feststoff ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt eine feste, weiße Masse. Nach Lösen in Dichlormethan wird 1 mit Ether gefällt. Ausb. 7,8 g (90%). Schmp. 178°C (Lit. [10] 178°C). Analyse siehe Tab. IX.

1.3.5-Tris(dimethylamino)-1.3.5-hexahydrotriazin-2.4.6-trion (2)

a) Aus N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-trimethylsilylhydrazin [8]

9,5 g (50,0 mmol) des Hydrazinderivates werden in einer Destillationsapparatur mit eisgekühlter Vorlage 2 h auf 160°C erhitzt. In dieser Zeit sammeln sich in der Vorlage 2,3 g (22,1 mmol) Methoxitrimethylsilan. Nicht umgesetztes Ausgangsprodukt sowie gebildetes N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxyhydrazin werden im HV bei 100°C abgezogen. Der verbleibende grüngelbe Rückstand wird in ca. 500 ml siedendem *n*-Hexan gelöst. Bei 0°C kristallisierendes faseriges 2 wird abfiltriert und im HV sublimiert. Die erste Sublimatfraktion enthält noch 3. Umkristallisation des Sublimats ergab 2,4 g (48%) 2. Schmp. 178°C (Lit. [12] 178°C). Besonders leicht zu reinigen ist das Rohprodukt, wenn dieses mit wenig kaltem Acetonitril gerührt wird. Der dabei resultierende weiße Feststoff wird abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert. 2 kristallisiert dabei mit einem mol Kristallacetonitril in großen, farblosen Polyedern. Ausb. 2,0 g (40%). Schmp. 132°C . Analysen siehe Tab. IX.

b) Aus N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-trimethylsilylhydrazin [8]

Wie unter a), jedoch Bildung von Hexamethyldisiloxan.

c) Aus N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-fluorformylhydrazin (4)

12,0 g (73,1 mmol) des Hydrazinderivates werden wie bei a) 3 h auf 175°C erhitzt. Dabei destilliert Fluorameisensäuremethylester ab. Das verbleibende, ölige Reaktionsgemisch wird mit ca. 10 ml Acetonitril verrührt, wobei sofort Kristallisation erfolgt. Abfiltrieren und Waschen mit kaltem Acetonitril. Umkristallisation aus Acetonitril liefert 3,0 g (41%) 2 · CH_3CN . Daten wie unter a). Analysen siehe Tab. IX.

N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-fluorformylhydrazin (4)

In eine Lösung von 19,0 g (0,1 mol) N,N-Dimethyl-N'-carbomethoxy-N'-trimethylsilylhydrazin in 50 ml Diethylether abs. wird bei -20°C solange Fluorophosgen geleitet, bis die Aufnahme nachläßt. Das auf Raumtemperatur erwärmte Gemisch wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. bei 0°C abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird i. Vak.

Tab. IX. Analytische Daten.

		C	H	N
1	Ber.	41,85	7,02	32,54
(172,2)	Gef.	41,43	7,14	32,73
2	Ber.	41,85	7,02	32,54
(258,3)	Gef.	41,83	7,00	32,58
2 · CH ₃ CN	Ber.	44,14	7,07	32,76
(299,3)	Gef.	44,13	7,15	32,82
4	Ber.	36,59	5,53	17,07
(164,1)	Gef.	36,36	5,36	16,90
5	Ber.	32,67	4,11	25,40
(220,6)	Gef.	32,56	4,07	25,48

destilliert. Ausb. 15,8 g (96%) 4. Sdp.₁₀ 70–71 °C. Schmp. ca. 15 °C. Analyse siehe Tab. IX.

1-Methyl-4-dimethylamino-2-chlorformyl-1.2.4-triazolidin-3.5-dion (5)

a) Aus N,N-Dimethyl-N'.N'-bis(trimethylsilyl)-hydrazin

Zu 16,3 g (0,165 mol) auf –30 °C gekühltem Phosgen werden langsam unter Rühren 20,45 g

(0,1 mol) N,N-Dimethyl-N'.N'-bis(trimethylsilyl)-hydrazin getropft. Innerhalb von 4 h wird das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Bei ca. –5 °C erfolgt starkes Aufschäumen des Reaktionsgemisches. Überschüssiges Phosgen wird i. Vak. abgezogen und der hellgelbe, hochviskose Rückstand im HV destilliert. Ausb. 8,6 g (78%) 4. Sdp.₁₀ 103 bis 104 °C. Farbloses, sehr viskoses Öl. Analyse siehe Tab. IX.

b) Aus 1

In eine Lösung von 8,6 g (49,9 mmol) 1 in Dichlormethan wird bei –15 °C in langsamem Strome Phosgen eingeleitet (ca. 1 h). Dabei fällt ein farblos-er Festkörper aus, der sich beim Anwärmen auf ca. 0 °C langsam auflöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein blaßgelbes Öl. Destillation i. HV liefert 5. Ausb. 9,9 g (90%). Daten wie oben.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] V. Zürn, Diplomarbeit Univ. Stuttgart 1978 und Teil einer der Univ. Stuttgart einzureichenden Dissertation.
- [2] R. G. Arnold, J. A. Welson und J. J. Verbanc, Chem. Rev. **57**, 47 (1957).
- [3] N. Kuhn, W. Schwarz und A. Schmidt, Chem. Ber. **110**, 1130 (1977).
- [4] I. C. Stowell, F. D. Greene und W. R. Bergmark, J. Org. Chem. **36**, 3056 (1971).
- [5] R. Richter und H. Ulrich, Synthesis **1975**, 463.
- [6] A. J. Downs und A. Haas, Spectrochim. Acta **23 A**, 1023 (1967).
- [7] O. Glemser und H. Klüver, Chem. Ber. **103**, 3662 (1970).
- [8] V. D. Sheludyakov, E. S. Rodionov und A. D. Kirilin, Zh. Obshch. Khim. **46**, 2265 (1976).
- [9] W. Lwowski, R. Demauriac, T. W. Mattingly und E. Scheiffele, Tetrahedron. Lett. **1964**, 3285.
- [10] W. S. Wadsworth und W. D. Emmons, J. Org. Chem. **32**, 1279 (1967).
- [11] C. Larsen, U. Anthony, C. Christophersen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. **23**, 322 (1969).
- [12] M. Kurze und W. Reichen, Tetrahedron Lett. **16**, 1433 (1978).
- [13] International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, England 1969.
- [14] J. M. Stewart, P. A. Machin und C. W. Dickinson, X-Ray 76 Computer Science Center, University of Maryland, Maryland, USA.
- [15] D. T. Cromer und J. Mann, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
- [16] C. K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1965.
- [17] P. Coppens und A. Vos, Acta Crystallogr. **B 27**, 146 (1971).
- [18] W. Wannagat und H. Niederprüm, Z. Anorg. Allg. Chem. **310**, 62 (1961).