

Die Hydrazinolyse von Isocyanursäureestern

Von

E. Nachbaur und **W. Gottardi**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 16. April 1963)

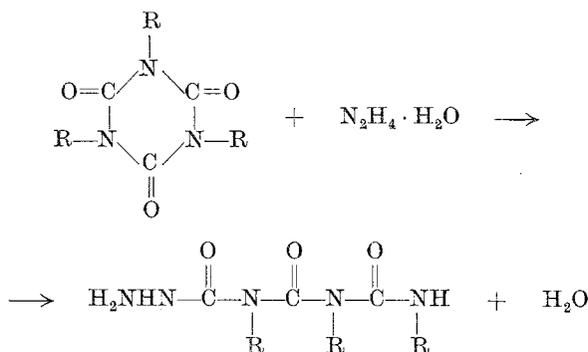
Untersucht wurde die Reaktion von Trimethyl- (I), Tribenzyl- (II) und Triphenyl-isocyanursäureester (III) mit Hydrazinhydrat. In jedem Fall kommt es zu einer Ringaufspaltung, jedoch zeigt der unterschiedliche Reaktionsverlauf eine Abhängigkeit vom induktiven Effekt der am Stickstoff gebundenen Gruppe. Dabei entstehen aus den Verbindungen (I) und (II) Amin, 4-substituiertes Urazol und N,N'-substituierter Harnstoff bzw. 4-substituiertes Semicarbazid, während die Verbindung (III) zu Anilin und Carbohydrazid reagiert.

Die Isocyanursäureester stellen Verbindungen dar, die gegen Säuren (auch konzentrierte) äußerst stabil sind, in alkalischen Medien aber sehr leicht eine Hydrolyse unter Ringaufspaltung erleiden. So genügt beim Trimethyl-isocyanursäureester ein 6min. Schütteln mit *n*-Lauge bei 40°C, um einen vollständigen Umsatz zu N,N',N''-Trimethylbiuret und Alkalicarbonat zu erreichen¹. Mit N₂H₄ · H₂O reagieren die Isocyanursäureester ebenfalls unter Ringöffnung, jedoch sehr viel langsamer. Es bedarf mehrstündigen Erhitzens unter Rückfluß unter Verwendung von konzentriertem (> 98%) N₂H₄ · H₂O, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen. Versuche mit 24proz. N₂H₄ · H₂O führten nur zu minimalem Umsatz. Auf Grund der Reaktionsweise der untersuchten Isocyanursäureester konnten zwei Gruppen unterschieden werden. Zur ersten Gruppe gehören der Methyl- und der Benzyl-isocyanursäureester, welche zu Methyl- bzw. Benzylamin, 4-substituiertem Urazol und zu s-disubstituiertem Harnstoff reagieren. Zur zweiten Gruppe gehört der Triphenyl-isocyanursäureester, der lediglich zwei Endprodukte liefert, nämlich

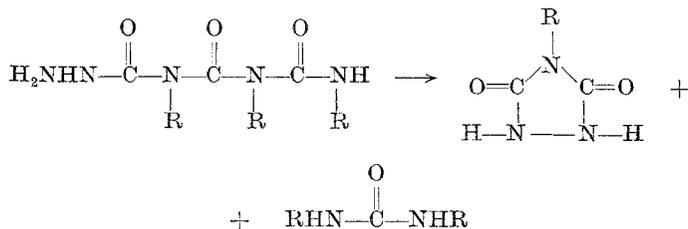
¹ E. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 3273 (1898).

Anilin und Carbohydrazid. Im Falle des Methyl-isocyanursäureesters reagiert der gebildete s-Dimethylharnstoff sofort zu 4-Methylsemicarbazid weiter, so daß nur letzteres in den Reaktionsprodukten gefunden wird. Auf Grund der ungleich langsameren Reaktion von s-Dibenzylharnstoff mit $N_2H_4 \cdot H_2O$ zu 4-Benzylsemicarbazid lassen sich im Falle des Benzylisocyanursäureesters auch nach 10stdg. Rückflußkochen noch 30% des gebildeten s-Dibenzylharnstoffes isolieren.

Eine Erklärung des unterschiedlichen Reaktionsverhaltens der beiden Estergruppen ermöglicht die Berücksichtigung des induktiven Effektes des jeweiligen Substituenten am N-Atom. So zeigt die Methyl- wie auch die Benzylgruppe einen +I-Effekt, während die Phenylgruppe einen —I-Effekt aufweist, der sich im vorliegenden Falle in einer erhöhten Reaktionsbereitschaft der —CO—N-Bindung auswirkt. Der Reaktionsverlauf kann somit wie folgt formuliert werden: Primär erfolgt eine Aufspaltung des Ringes unter Anlagerung von Hydrazin und Bildung des N,N',N'' -substituierten Biuret- ω -carbonsäurehydrazids.



In der Folge reagiert das N,N',N'' -Trimethyl- bzw. Tribenzyl-biuret- ω -carbonsäurehydrazid unter Ringschluß und Abspaltung von s-Dimethyl- bzw. Dibenzylharnstoff zu 4-Methyl- bzw. 4-Benzylurazol weiter, während das N,N',N'' -Triphenyl-biuret- ω -carbonsäurehydrazid unter der Einwirkung von $N_2H_4 \cdot H_2O$ einen vollständigen Abbau zu Carbohydrazid und Anilin erfährt.



III. 2,5 g Triphenyl-isocyanursäureester (Schmp. 282°C) werden mit 30 ml $N_2H_4 \cdot H_2O$ (98—100proz.) 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zur Abtrennung des entstandenen Anilins wird die klare Reaktionslösung einer Wasserdampfdestillation unterzogen und das Anilin als Hydrochlorid identifiziert. Der Destillationsrückstand wird im Vak. eingedampft, wobei ein kristalliner Rückstand verbleibt, der zur Gänze aus *Carbohydrazid* besteht, aus Alkohol umkristallisiert bei 153—157° unter Zersetzung schmilzt und durch IR-Spektrum identifiziert wurde.

In jedem der drei Fälle konnte vollständiger Umsatz beobachtet werden.