

Rolf Appel, Herbert Heinen und Robert Schöllhorn

Zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen, XIX¹⁾

Trimethylamin-imin

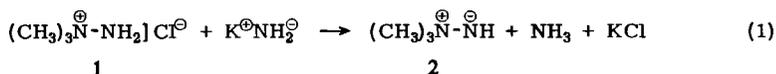
Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 9. April 1966)

Bei der Deprotonierung von 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumchlorid (1) mit Kaliumamid entsteht Trimethylamin-imin (2). Es kann durch Extraktion mit Diäthylamin isoliert werden. Mit tert.-Butylalkohol bildet das sehr unbeständige Aminimin ein stabiles Addukt (3), das in seiner Reaktionsfähigkeit dem freien Aminimin kaum nachsteht. Das Reaktionsverhalten des Trimethylamin-imins wird durch seine ausgeprägte Basizität, durch NH-Übertragungsreaktionen und durch die Substitution des Iminwasserstoffs bestimmt.

Stickstoff-Analoga der Aminoxide, $R_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{NH}$, sind unseres Wissens noch nicht isoliert worden. Sie sollten nach den vorangegangenen Untersuchungen über Phosphinimine, Sulfinimine etc. am ehesten durch Deprotonierung von 1.1.1-trisubstituierten Hydraziniumsalzen zugänglich sein. Diese Reaktion war schon früher mit ähnlicher Zielsetzung verschiedentlich studiert worden. Im Rahmen ihrer Untersuchungen über Stickstoff-Ylide hatten Wittig und Rieber²⁾ 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumbromid mit Phenyllithium umgesetzt und ein reaktionsträges, ätherunlösliches Pulver erhalten, in dem das gesuchte Ylid offensichtlich durch Adduktbildung mit Lithiumbromid stabilisiert ist. Huisgen und Mitarbb.³⁾ führten den Nachweis, daß bei der Deprotonierung von Pyridin-iminium-Salzen Pyridin-imin entsteht. Es wurde jedoch nicht isoliert, sondern direkt in Lösung als 1,3-dipolares Reagens umgesetzt.

Wir fanden jetzt, daß man Trimethylamin-imin (2) durch HCl-Abspaltung aus 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumchlorid (1) mit Kaliumamid in flüss. Ammoniak erhält:



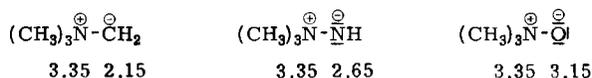
2 läßt sich mit sorgfältig gereinigtem Diäthylamin aus dem Reaktionsgut extrahieren, es fällt beim Einengen der Diäthylamin-Lösung in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 58–60° (Zers.) an. Die Substanz ist ungewöhnlich hygroskopisch und hält sich auch bei Luftabschluß nur wenige Stunden. Neben der langsamen Zersetzung zu einer blasigen Flüssigkeit wurde gelegentlich auch ein äußerst heftiger, explosionsartiger Zerfall beobachtet. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft das Aminimin mit intensiv gelber Flamme.

¹⁾ XVIII. Mitteil.: R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänssgen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **99**, 3108 (1966), vorstehend.

²⁾ G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 182 (1949).

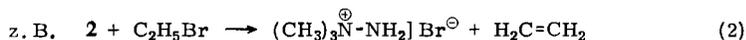
³⁾ R. Huisgen, R. Grashey und R. Krischke, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 387.

Die in diesen Eigenschaften zum Ausdruck kommende geringe Stabilität von **2** läßt sich gut verstehen, wenn man es mit seinen beiden isoelektronischen Nachbarn Trimethylamin-oxid und Trimethylamin-methylid vergleicht:



Das Element Stickstoff gehorcht bekanntlich der Oktettregel, so daß die Bindungen zwischen dem zentralen Aminstickstoff und den Gruppen O, NH und CH₂ reine Einfach-Bindungen sind, deren Polarität von den Elektronegativitäten der an der Bindung beteiligten Atome abhängt. Nach *Pauling*⁴⁾ nimmt die Elektronegativität eines Atoms bei Aufnahme einer positiven Ladung um 0.35 Einheiten zu, bei Aufnahme einer negativen Ladung um 0.35 Einheiten ab. Das bedeutet, daß der quartäre Stickstoff im Aminoxid um 0.2, im Aminimin um 0.7 und im Aminmethylid sogar um 1.2 Einheiten elektronegativer ist als das O-Atom, der Imin-Stickstoff resp. das Methylid-C-Atom. Die Bindungselektronen der σ -Bindung werden dadurch in der Reihe Oxid-Imin-Methylid in steigendem Maße vom quartären N-Atom beansprucht. Die Folge ist eine zunehmende Bindungslockerung. Während Aminoxide noch relativ beständige Verbindungen sind, läßt sich Trimethylamin-methylid nicht mehr isolieren. Es zerfällt schon bei tiefer Temperatur unter Abspaltung des Methylenrestes⁵⁾. Die Stabilität des Trimethylamin-imins liegt zwischen beiden Verbindungen. Es kann noch isoliert werden, zerfällt aber — besonders wenn es nicht mehr solvatisiert ist — außerordentlich leicht. Dabei entstehen u. a. Trimethylamin, Stickstoff, Ammoniak und Wasserstoff. Hiernach erscheint es nicht ausgeschlossen, daß der Zerfall — ähnlich wie beim Methylid — unter Abspaltung des NH-Restes erfolgt. Denkbar wäre auch eine intermolekulare Deprotonierung einer CH₃-Gruppe durch den stark basischen Iminstickstoff und nachfolgender Zerfall des Iminmethylids.

Trimethylamin-imin ist eine sehr starke und außerordentlich reaktionsfähige Base, die mit Protonsäuren unter Umkehrung der Bildungsreaktion zu den entsprechenden Hydraziniumsalzen zurückreagiert. Aus chlorierten Kohlenwasserstoffen, wie Chloroform und ebenfalls aus Methyljodid und Äthylbromid, spaltet **2** lebhaft Halogenwasserstoff ab; hauptsächlich entsteht Trimethylhydraziniumhalogenid:

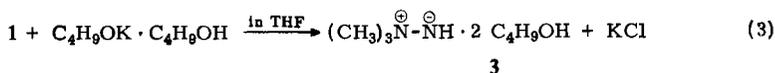


Sehr stürmisch wirkt **2** auch auf Verbindungen mit aktivierten Doppelbindungen ein. So erfolgt beim Eintragen von **2** in Styrol und Acrylnitril nach wenigen Minuten heftige Polymerisation. Ob diese polymerisationsauslösende Wirkung ebenso wie die bei Zusatz von Triphenylphosphin beobachtete glatte NH-Übertragung zum Triphenylphosphin-imin auf das intermediäre Auftreten von Imen, NH, zurückzuführen ist, muß allerdings zweifelhaft erscheinen.

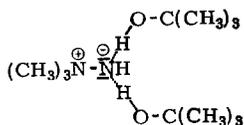
⁴⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 85, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

⁵⁾ G. Wittig, Angew. Chem. 63, 13 (1951).

Da das freie Trimethylamin-imin nur schwer zu handhaben ist und viele seiner Reaktionen zu heftig und unkontrollierbar verlaufen, haben wir für das weitere Studium das Dibutanol-Addukt **3** von **2** verwendet. Man erhält diese Verbindung entweder aus **2** und tert.-Butylalkohol oder — bequemer — durch Deprotonierung von **1** mit K-tert.-butylat:

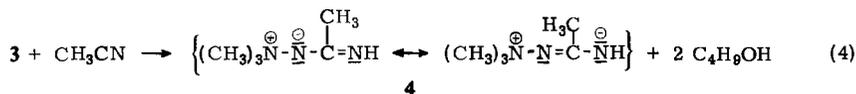


3, Zers.-P. 88°, ist ebenfalls sehr hygroskopisch, läßt sich aber unter Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt lange bei Raumtemp. aufbewahren. **3** ist etwas flüchtig, die Dämpfe reizen die Augenschleimhäute. Bemerkenswert ist die gute Löslichkeit in unpolaren Solvenzien wie Benzol. Diese Löslichkeitseigenschaften weisen ebenso wie die Flüchtigkeit darauf hin, daß das Addukt nicht als Hydrazinium-alkoholat $[(CH_3)_3N-NH_2]^{\oplus}[OC_4H_9]^{\ominus} \cdot C_4H_9OH$ aufzufassen ist. Wir nehmen vielmehr an, daß die beiden Hydroxygruppen über Wasserstoffbrücken an den Iminstickstoff gebunden sind. Wie sich am Kalottenmodell zeigen läßt, entsteht dadurch ein annähernd kugelsymmetrisches Molekül, dessen drei $X(CH_3)_3$ -Gruppen ($X = C, N$) den polaren Charakter des Ylids weitgehend nach außen abschirmen:



Das Vorliegen starker Wasserstoffbrückenbindungen wird durch das H-NMR-Spektrum gestützt. Für beide Protonensorten —NH und —OH erscheint nur ein Signal, das mit steigender Konzentration zu niederen Feldstärken wandert.

Beim Lösen von **3** in Acetonitril wird ein Molekül des Lösungsmittels zum Trimethylamin-acetimidoilymin (**4**) addiert:



4 hydrolysiert erst beim längeren Kochen mit Mineralsäuren zu Trimethylhydrazin, Ammoniak und Essigsäure.

Alle Versuche, durch vorsichtigen thermischen Abbau von **3** zwischen 40 und 80° im Hochvakuum beide Alkoholmoleküle zu entfernen und **2** zurückzugewinnen, waren erfolglos. Mehrere Male wurde dabei eine schlagartige Zersetzung beobachtet; dabei trat vorübergehend eine schwer reproduzierbare Blaufärbung der Zersetzungsmasse auf. Als Abbauprodukte wurden tert.-Butylalkohol, Formaldehyd, verschiedene Stickstoffbasen, Stickstoff, Wasserstoff und Trimethylhydrazinium-Ion festgestellt. Außerdem war intensiver Blausäuregeruch wahrnehmbar.

Reaktionen des Dibutanol-Trimethylamin-imin-Addukts 3

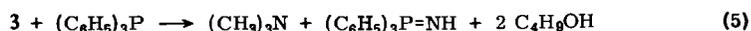
Das Dibutanol-Addukt **3** ist eine ähnlich starke Base wie das freie Trimethylamin-imin. Durch Reaktion mit Protonsäuren lassen sich beliebige 1.1.1-Trimethyl-hydrazinium-Salze gewinnen. Ebenso glatt setzt sich **3** mit Lewis-Säuren um. So erhält man mit Triphenylbor und Schwefeltrioxid die Verbindungen **5** und **6**:



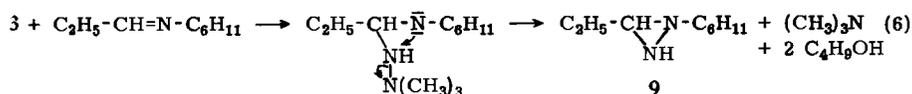
Recht stabile Addukte liefert **3** auch mit Schwefeldioxid und Kohlendioxid. Beim Einleiten von SO₂ bzw. CO₂ in die benzolische Lösung von **3** scheiden sich die Verbindungen **7** und **8** sofort und nahezu quantitativ ab.



In dem Reaktionsverhalten gegenüber CO₂ unterscheidet sich Trimethylamin-imin erheblich von den homologen Phosphin-iminen, bei denen ein glatter Sauerstoff-NH-Austausch erfolgt und Isocyanat entsteht⁶⁾. Die Ursache für diesen Unterschied ist in der strengen Gültigkeit des Oktettprinzips beim Stickstoff zu sehen, wodurch ein synchroner Vierzentren-Austauschmechanismus über einen fünfbindigen Zwischenzustand nicht möglich ist. Imin-Übertragungsreaktionen, die über einen Sauerstoffaustausch verlaufen, sind daher bei den Aminiminen nicht zu erwarten. Dagegen schien es nicht ausgeschlossen, daß auf Grund der nur lockeren Bindung der Imingruppe an den quartären Stickstoff eine Übertragung des NH-Restes auf andere Donatormoleküle dann möglich wird, wenn hierbei stabilere Iminderivate als **3** gebildet werden. Tatsächlich reagiert **3** mit Triphenylphosphin in guter Ausbeute zum Triphenylphosphin-imin:



Eine weitere NH-Übertragung konnte bei der Einwirkung von **3** auf Schiffische Basen festgestellt werden. Mit Propionaldehyd-cyclohexylimid bildet sich beim Erwärmen im Verlauf mehrerer Stunden in geringer Ausbeute 3-Äthyl-1-cyclohexyldiaziridin (**9**)⁷⁾:

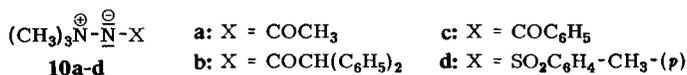


Alle Versuche, mit Hilfe von **3** das NH an die olefinischen Doppelbindungen von Cyclohexen, Butadien und Cyclooctatrien anzulagern, verliefen dagegen negativ. Beim Eintragen einer Spatelspitze **3** in Acrylnitril wurde ebenso wie mit freiem Trimethylamin-imin lediglich heftige Polymerisation beobachtet.

⁶⁾ R. Appel und A. Hauß, Chem. Ber. **93**, 405 (1960).

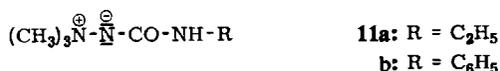
⁷⁾ E. Schmitz und D. Habisch, Chem. Ber. **95**, 680 (1962).

Die Einwirkung von Säurechloriden auf **3** führt zur Substitution des Iminwasserstoffs durch den Acylrest. So erhält man aus zwei Mol **3** mit je einem Mol Acetyl-, Diphenylelessigsäure-, Benzoyl- und Tosylchlorid die Verbindungen **10a**–**10d**.



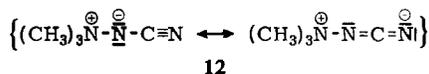
Beim Kochen der Acylderivate mit verd. Mineralsäuren tritt Hydrolyse der N–C- bzw. N–S-Bindung ein, und es entstehen die Hydrazinium-Salze der betreffenden Säuren. Verbindung **10d** stellten *Wawzonek* und *Meyer*⁸⁾ bereits auf anderem Wege her. Versuche, die Acylderivate **10a** und **10b** durch Reaktion von **3** mit Keten bzw. Diphenylketen zu gewinnen, waren erfolglos. Durch Polymerisation entstanden lediglich schmierige Produkte.

Mit dem ähnlichen Doppelbindungssystem der Isocyanate reagiert **3** dagegen in der erwarteten Weise. Äthyl- und Phenylisocyanat liefern in guter Ausbeute die Verbindungen **11a** und **11b**:



Beide Verbindungen bilden mit gasförmigem Chlorwasserstoff stabile Hydrochloride. Längeres Kochen in konz. Salzsäure führt zu Trimethyl-hydraziniumchlorid (**1**), Amin und CO₂.

Die im Vergleich zu **2** kaum verminderte Reaktionsfreudigkeit des Dibutanol-Addukts zeigt sich auch beim Übergießen von **3** mit Chloroform, Trichloräthylen und Tetrachlorkohlenstoff. Unter heftiger Reaktion wird aus den Chlorkohlenstoffverbindungen HCl abgespalten, das sich an **3** zu **1** anlagert. Bei der in Äther von 0° durchgeführten Umsetzung mit CCl₄ konnte neben viel **1** noch eine geringe Menge des Trimethylamin-cyanimins (**12**) isoliert werden.



Im IR-Spektrum von **12** ist die charakteristische Absorption der Nitrilgruppe von 2200/cm nach 2100/cm verschoben. Aus dieser langwelligen Verschiebung muß man, ähnlich wie beim Cyanamid-Anion⁹⁾, auf eine starke Beteiligung der Doppelbindungsform schließen.

Die Reaktion zwischen **3** und CCl₄ ähnelt der in der letzten Zeit mehrfach studierten Einwirkung von Aminen auf CCl₄, für die ein radikalischer¹⁰⁾ und ein ionischer¹¹⁾ Mechanismus diskutiert werden. Den Reaktionsmechanismus haben wir nicht untersucht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen.

⁸⁾ *St. Wawzonek* und *D. Meyer*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 2918 (1956).

⁹⁾ *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 620 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 581 (1963).

¹⁰⁾ *R. Forster*, *Chem. and Ind.* **1960**, 1354.

¹¹⁾ *T. G. Bonner* und *R. A. Hancock*, *Chem. and Ind.* **1965**, 267.

Beschreibung der Versuche

Ausgangsmaterialien: 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumchlorid (**1**) stellten wir nach *Omietanski*¹²⁾ durch Chloraminierung von Trimethylamin her. Diphenyllessigsäurechlorid wurde aus Diphenylketen und HCl¹³⁾, Propionaldehyd-cyclohexylimid aus Propionaldehyd und Cyclohexylamin¹⁴⁾ gewonnen. Handelsübliches Diäthylamin wurde durch Kochen über NaOH und BaO vorgereinigt und anschließend zweimal über Natriumdraht gekocht und fraktioniert. Die übrigen Präparate waren im Handel erhältlich, sie wurden einmal frisch destilliert bzw. einmal umkristallisiert. Alle Operationen wurden grundsätzlich in einer Reinstickstoffatmosphäre unter Beachtung der für derartige Operationen angegebenen Arbeitstechnik¹⁵⁾ durchgeführt. Die Schmp. wurden mit dem Monoskop IV der Fa. Bock/Frankfurt bestimmt und sind unkorrigiert.

Trimethylamin-imin (2): In einen mit Stickstoffeinleitungshahn, Magnetrührer und Überdruckventil versehenen 1-l-Dreihalskolben werden 600 ccm scharf getrocknetes Ammoniak einkondensiert. Dazu fügt man 40 g (1 g-Atom) Kalium in großen Stücken und einige Körnchen FeCl₃. Nachdem sich das Kalium vollständig zum Amid umgesetzt hat (1 bis 2 Tage), trägt man im Stickstoffgegenstrom 110 g (1 Mol) gut getrocknetes 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumchlorid (**1**) portionsweise unter starkem Rühren in die Suspension ein. Die Umsetzung erfolgt rasch unter Bildung einer feinen Suspension von KCl. Man entfernt das CO₂/Methanol-Kältebad und läßt das Ammoniak unter Rühren verdampfen. Das zurückbleibende Kristallgemisch wird anschließend dreimal mit je 500 ccm Diäthylamin extrahiert, wobei die Suspension vor dem Absaugen 1 bis 2 Stdn. gerührt wird. Beim Abziehen des Lösungsmittels im Wasserbad von Raumtemperatur bei 0.5–1 Torr (Kondensation in große CO₂/Methanolgekühlte Fallen) fällt **2** in feinen Nadeln an. Es wird abgefrittet und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 48.8 g (65%). Schmp. im unter Stickstoff abgeschmolzenen Röhrchen 58–60° (Zers.). Die Substanz ist außerordentlich hygroskopisch, so daß die Werte der mikroanalytischen Bestimmung unter dem Einwaagefehler leiden und gleichmäßig zu tief liegen. Zur Kontrolle wurde daher eine größere, unter Stickstoff eingewogene Probe in ein Benzol/Butanol-Gemisch gegeben, mit Wasser verdünnt und acidimetrisch das Äquivalentgewicht bestimmt.

C₃H₁₀N₂ (74.1) Ber. C 48.61 H 13.60 N 37.79 Gef. C 47.43 H 13.30 N 36.4
Äquiv.-Gew. 73.9

Trimethylamin-imin ist ungewöhnlich reaktionsfreudig. Beim Einwerfen der Substanz in Wasser oder Alkohol kann Entflammung eintreten, beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft sie mit gelber Flamme. Die Substanz ist nicht lagerfähig, sie zersetzt sich bei Raumtemperatur im Verlauf von 10–20 Stdn. zu einer blasigen Schmiere. 2mal wurde ohne ersichtlichen Grund eine sehr heftige, explosionsartige Zersetzung kleiner Proben (1 bis 2 g) beobachtet, als die Substanz auf der Glasfritte i. Vak. getrocknet wurde. Größere Substanzmengen sollten daher nicht hergestellt oder sofort mit tert.-Butylalkohol in das stabile Addukt **3** übergeführt werden.

Reaktionen des Trimethylamin-imins: Beim Übergießen von **2** mit Styrol erfolgt nach 2–5 Min. heftige Reaktion, die unter Aufsieden zu flockigem Polymerisat führt.

Mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen und Alkylhalogeniden reagiert **2** sehr heftig. Die Reaktion kann durch Kühlung und Verdünnung mit THF oder Äther

¹²⁾ G. M. *Omietanski*, D. A. S. 1056 140 (v. 30. 4. 1959), C. A. 54, 22361 b (1960).

¹³⁾ H. *Staudinger*, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1737 (1905).

¹⁴⁾ A. *Skita* und C. *Wulff*, Liebigs Ann. Chem. 453, 201 (1927).

¹⁵⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 1/2, S. 325, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1959.

gemäßigt werden: Zu einer Suspension von 2 g **2** in 50 ccm THF werden 15 g Äthylbromid in 100 ccm Äther bei -80° unter Rühren getropft. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag. Aus Äthanol Kristalle, Schmp. $245-248^{\circ}$. Bei der Mischprobe mit *1.1.1-Trimethyl-hydraziniumbromid* keine Depression. Zum Nachweis des Äthylens wurde der gleiche Ansatz wiederholt. Nach beendeter Reaktion erwärmte man die Lösung auf 60° und leitete die entstehenden Gase im Stickstoffstrom in Brom/Eisessig; die Lösung wurde schnell entfärbt.

NH-Übertragung auf Triphenylphosphin: Zu der Lösung von 9.0 g Triphenylphosphin in 100 ccm THF fügte man bei Raumtemperatur 1.25 g **2**. Nach 5 Min. erwärmte sich die Suspension, nach 30 Min. war die Lösung klar. Durch Evakuieren und Erwärmen auf 110° wurden THF und Trimethylamin ausgetrieben. Man nahm den Rückstand in 50 ccm THF auf, leitete HCl bis zur sauren Reaktion ein und saugte ab. Nach Extraktion des Niederschlags im Soxhlet mit Essigester/Methanol (10:1) wurden 4.86 g (92%) Triphenylphosphin-iminiumchlorid erhalten. Schmp. und Mischprobe mit einem Vergleichspräparat 234° .

Dibutanol-Addukt 3 des Trimethylamin-imins: In einem Schliff-Schlenk-Rohr werden 40 g Kalium bis zur restlosen Auflösung in absol. tert.-Butylalkohol unter Rückfluß gekocht. Der überschüss. Butylalkohol wird i. Vak. abdestilliert. Anschließend erwärmt man noch zur weitgehenden Entfernung des Alkohols einige Zeit auf 100° . Es bleibt farbloses *K-tert.-butylat* zurück, das noch größere Mengen Butanol enthält. Zu der Suspension des Alkohols in 1500 ccm absol. THF fügt man 110 g *1.1.1-Trimethyl-hydraziniumchlorid* (**1**), rührt 3 Tage bei Raumtemperatur und läßt anschließend 24 Stdn. zum Absetzen der feinen KCl-Suspension stehen. Die über dem Bodenkörper stehende klare THF-Phase wird abgehebert und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Wasserbad bis auf 100 ccm in eine mit CO_2 /Methanol gekühlte Falle abgezogen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 147.3 g (66%) **3**. Farblose, sehr hygroskopische Blättchen vom Schmp. 88° (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ (222.3) Ber. C 59.42 H 13.60 N 12.60 Gef. C 58.51 H 13.13 N 13.68
Mol.-Gew. 227 (kryoskop. in Benzol)

Die mikroanalytische Bestimmung leidet unter der Flüchtigkeit von **3**. Wie der thermische Abbau zeigt, wird 1 Molekül tert.-Butylalkohol verhältnismäßig leicht abgegeben, wodurch die C-Werte zu niedrig und die N-Werte zu hoch ausfallen. Zur Kontrolle wurde daher von der frisch hergestellten Substanz acidimetrisch das Äquivalentgewicht bestimmt.

Äquiv.-Gew. Gef. 224

3 ist flüchtig, riecht stechend und reizt zu Tränen. Bei Feuchtigkeitsausschluß hält sich die Substanz unbegrenzt. Sie löst sich in polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln.

Trimethylamin-acetimidoylimin (4): 2.55 g **3** werden in überschüss. Acetonitril 30 Min. auf 50° erwärmt. Nach Abdestillieren des Acetonitrils i. Vak. bleiben 1.15 g (87%) farblose Kristalle zurück. Durch Sublimation bei $70^{\circ}/0.2$ Torr erhält man **4** in schönen, bis zu 5 mm langen Kristallen, Schmp. 124° .

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3$ (115.2) Ber. C 52.13 H 11.37 N 36.48 Gef. C 51.75 H 11.43 N 36.04
Mol.-Gew. 118 (kryoskop. in Benzol)

4 liefert mit Pikrinsäure in Alkohol oder Wasser ein Pikrat vom Schmp. 144° (aus Methanol).

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ (344.3) Ber. C 38.38 H 4.05 N 24.41 Gef. C 38.59 H 4.28 N 24.11

Thermischer Abbau von 3: Proben von 2–3 g **3** wurden in einem 50-ccm-Reaktionsrohr, das zum Auffangen flüchtiger Stoffe mit einer mit CO_2 /Methanol gekühlten Falle verbunden war, im Ölpumpen-Vakuum langsam erhitzt ($1^{\circ}/5$ Min.). Bei $38-40^{\circ}$ begann die Substanz zu sintern; dabei bildeten sich am oberen Rand der Kristalle rosa und hellblaue Zonen. In der

Falle sammelte sich wenig *tert.*-Butylalkohol. Bei 60° beobachtete man häufig plötzliches Schmelzen, gelegentlich unter dunkler Blaufärbung. Einige Male traten heftige Zersetzungen unter Herausschleudern des Gefäßinhalts ein. Beim Abkühlen kristallisierte die Substanz. Säure-Titration dieses Produktes wies auf den Verlust von einem Molekül *tert.*-Butylalkohol hin. Langsames Erhitzen auf 80° führte zur vollständigen Zersetzung von **3**; dabei blieb wenig einer kristallinen, intensiv nach Blausäure riechenden Substanz zurück. In dem kristallinen Rückstand konnte das *1.1.1*-Trimethyl-hydrazinium-Kation als *Pikrat*, Schmp. 275°, und *Cyanid* als Berliner Blau nachgewiesen werden. Eine weitere Probe **3** wurde bei Normaldruck in einer Argon-Atmosphäre zersetzt und die gasförmigen Zersetzungsprodukte in einer Bürette über Quecksilber aufgefangen. Gaschromatographisch konnten *Stickstoff* und *Wasserstoff* nachgewiesen werden.

Reaktion von 3 mit Protonensäuren: In die Lösung von 0.8 g **3** in 50 ccm Benzol leitet man so lange gut getrocknetes *HCl*-Gas ein, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die Kristalle werden abgesaugt und bei Raumtemperatur i. Vak. getrocknet. Ausb. 386 mg (97%) *1.1.1*-Trimethyl-hydraziniumchlorid (**1**). Schmp. und Mischprobe mit einem Vergleichspräparat 275°.

Auf die gleiche Weise wurde mit *HBr* das *1.1.1*-Trimethyl-hydraziniumbromid hergestellt. Schmp. und Mischprobe mit einem Vergleichspräparat 245°.

Reaktion von 3 mit Lewis-Säuren

a) *Triphenylbor:* Zu einer Suspension von 5.6 g **3** in 100 ccm Äther läßt man unter Rühren langsam eine Lösung von 6.1 g *Triphenylbor* in 150 ccm Äther tropfen, rührt dann noch 2 Stdn., saugt ab, wäscht mit Äther und trocknet i. Vakuumexsikkator. Ausb. 7.1 g (90%) **5**. Farblose Kristalle vom Schmp. 151–152° (Zers.) (2mal aus Benzol).

$C_{21}H_{25}BN_2$ (315.8) Ber. C 79.80 H 7.92 B 3.42 N 8.87

Gef. C 78.7 H 7.76 B 3.35 N 8.12

5 löst sich gut in heißem Wasser, Aceton, Methanol und Äthanol, mäßig in Benzol und Chlorbenzol. In Petroläther und Äther ist es nicht löslich. Mit verd. *Salzsäure* erfolgt Hydrolyse zu *Triphenylbor* und *1.1.1*-Trimethyl-hydraziniumchlorid.

b) *Schwefeltrioxid:* Zu einer Lösung von 5.6 g **3** in 100 ccm Nitromethan läßt man unter Rühren bei 0° langsam 2.1 g *SO*₃ in 100 ccm Nitromethan tropfen. Der ausgefallene Niederschlag wird nach beendeter Zugabe noch 1 Stde. gerührt, abgesaugt, 2mal mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man nimmt den Niederschlag (3.6 g) mit 400 ccm heißem Nitromethan auf und filtriert vom Ungelösten. Beim Abkühlen scheiden sich 1 g kleine glitzernde Kristalle ab, Schmp. 153° (Zers.). Das *SO*₃-Addukt **6** enthält auf 2 Moleküle noch 1 Molekül *tert.*-Butylalkohol, das auch durch Umkristallisieren nicht entfernt werden kann.

$2 C_3H_{10}N_2O_3S \cdot 1C_4H_{10}O$ (382.5) Ber. C 31.41 H 7.85 N 14.66 O 29.32 S 16.75

Gef. C 30.89 H 7.74 N 14.85 O 29.7 S 16.52

Die Substanz ist hygroskopisch, die wäbr. Lösung reagiert neutral. Sulfat kann erst nach minutenlangem Kochen mit verd. *Salzsäure* nachgewiesen werden.

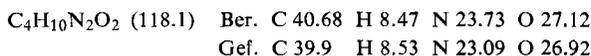
c) *Schwefeldioxid:* Einleiten von über *P*₄*O*₁₀ getrocknetem *SO*₂ in eine Lösung von 11.1 g **3** in 200 ccm Benzol führt zur Abscheidung von 6.3 g (92%) **7** in farblosen, glitzernden Kristallen, die nach 3maligem Waschen mit Äther und Trocknen i. Vak. bei 98–99° schmelzen. Die gleiche Substanz wird erhalten, wenn man **3** in flüss. *SO*₂ löst und das überschüss. *SO*₂ i. Vak. verdampft.

$C_3H_{10}N_2O_2S$ (138.2) Ber. C 26.09 H 7.25 N 20.29 S 23.19

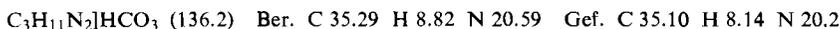
Gef. C 26.34 H 8.01 N 19.8 S 22.7

Die neutral reagierende wäbr. Lösung des *SO*₂-Addukts **7** entfärbt Jod-Lösung. Beim Ansäuern mit verd. Mineralsäuren entweicht *SO*₂.

d) *Kohlendioxid*: In eine Lösung von 11.1 g **3** in 500 ccm Äther leitet man 2 Stdn. gut getrocknetes CO_2 unter Rühren ein (2 l CO_2 /Stde.). Es entsteht sofort ein weißer, flockiger Niederschlag, die Lösung wird dabei dickflüssig. Man rührt noch 2 Stdn., saugt ab, wäscht 3mal mit Äther und trocknet i. Vak. Ausb. 5.5 g (93%) **8**. Schmp. 213–215° (Zers.).



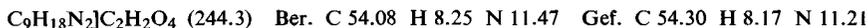
Das CO_2 -Addukt **8** ist löslich in Wasser, Methanol und Äthanol. Beim Kochen in Acetonitril unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit entsteht 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumhydrogencarbonat. Es kristallisiert beim Abkühlen der Lösung in feinen Nadelchen aus, Schmp. 118–120°.



NH-Übertragungen mit **3**

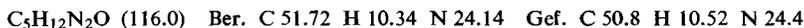
a) *Triphenylphosphin* [Gl. (5)]: 2.15 g **3** werden mit 5.2 g *Triphenylphosphin* langsam bis zum Schmelzen erwärmt. Man hält die Schmelze noch 30 Min. bei 100°, entfernt tert.-Butylalkohol und Trimethylamin durch Evakuieren und löst die verbliebene Substanz nach dem Erkalten in THF. Beim Einleiten von trockenem HCl -Gas fallen 1.7 g (56%) *Triphenylphosphin-iminiumchlorid* aus. Schmp. und Mischprobe mit einem Vergleichspräparat 235°.

b) *Propionaldehyd-cyclohexylimid* [Gl. (6)]: In einem mit Gasableitungsrohr und Magnetrührer versehenen 250-ccm-Kolben werden 22.2 g **3** und 40 g *Propionaldehyd-cyclohexylimid* zunächst 4.5 Stdn. auf 60°, danach 5 Stdn. auf 90° erhitzt. Das Gemisch färbt sich dabei gelb, gleichzeitig entweicht ein Gas, in dem gaschromatographisch Ammoniak und Trimethylamin nachgewiesen werden konnten. Die trübe Flüssigkeit wird filtriert und anschließend über eine Ringspaltsäule (Fa. Stage KG/Köln) destilliert. Erhalten wurden 35 g unverändertes Propionaldehyd-cyclohexylimid vom Sdp.₁₄ 62° und 1.3 g *3-Äthyl-1-cyclohexyl-diaziridin* (**9**) vom Sdp.₁₅ 110°. Zur Charakterisierung wurde es mit 5 ccm einer 10-proz. Oxalsäure-Lösung in Äthanol in das Oxalat übergeführt. Schmp. 110° (aus Äthanol). Ausb. 450 mg (1.8%).

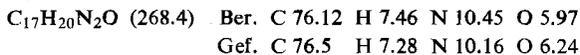


Reaktion von **3** mit Säurechloriden

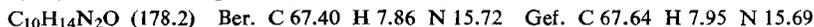
a) *Acetylchlorid*: Zu einer Lösung von 11.1 g **3** in 100 ccm THF werden bei 0° unter Rühren langsam 2 g *Acetylchlorid* in 20 ccm THF getropft. Man rührt noch 1 Stde., saugt das ausgefallene 1.1.1-Trimethyl-hydraziniumchlorid (**1**) (2.7 g = 98%) ab und engt das Filtrat bis zur Trockne ein. Die gelblichen Kristalle von *Trimethylamin-acetylimin* (**10a**) werden mit Äther farblos gewaschen, Schmp. 122–123°. Ausb. 2.35 g (80%) (Ausbb. bez. auf je 1 Mol **3**).



b) *Diphenylsessigsäurechlorid*: Wie vorstehend beschrieben, werden aus 11.1 g **3** in 100 ccm THF und 6 g *Diphenylsessigsäurechlorid* in 50 ccm THF 2.7 g (98%) **1** vom Schmp. 273° und 5.5 g (83%) *Trimethylamin-diphenylacetylimin* (**10b**) erhalten. Schmp. 170–171° (Zers.) (aus Benzol/Petroläther).



c) *Benzoylchlorid*: Wie unter a) beschrieben, werden aus 6.6 g **3** 4 g *Trimethylamin-benzoylimin* (**10c**) erhalten. Schmp. 169° (aus Petroläther).



d) *p-Tosylchlorid*: Wie unter a) beschrieben, werden aus 11.1 g **3** in 300 ccm THF und 5 g *p-Tosylchlorid* in 50 ccm THF 2.5 g (91%) **1** und 4.2 g (74%) *Trimethylamin-p-tosylimin* (**10d**) erhalten. Schmp. und Mischprobe mit einem Vergleichspräparat⁸⁾ 173° (2mal aus Chlorbenzol).

Reaktion von 3 mit Isocyanaten

a) *Äthylisocyanat*: In einem mit Tropftrichter und Magnetührer versehenen 500-ccm-Zweihalskolben läßt man unter Rühren zu einer Suspension von 11.1 g **3** in 150 ccm Äther langsam 5 g *Äthylisocyanat* in 50 ccm Äther tropfen. Unter leichter Erwärmung fällt *Trimethylamin-äthylcarbamoylimin* (**11a**) aus. Nach beendeter Zugabe läßt man noch 2 Stdn. rühren, saugt ab und wäscht mit Äther. Ausb. 5.45 g (75%), Schmp. 124–126° (aus Benzol).

$C_6H_{15}N_3O$ (145.2) Ber. C 49.66 H 10.34 N 28.97 Gef. C 49.20 H 10.42 N 28.8

11a ist hygroskopisch, löslich in Chlorbenzol, Chloroform und THF, unlöslich in Petroläther, Äther und Benzol. Die wäbr. Lösung reagiert basisch. Mit *HCl*-Gas in Äther entsteht ein *Hydrochlorid*, Schmp. 198° (Zers.) (aus Acetonitril).

$C_6H_{16}N_3O]Cl$ (181.4) Ber. Cl 19.55 Gef. Cl 19.25

b) *Phenylisocyanat*: Wie vorstehend beschrieben, werden aus 11.1 g **3** in 200 ccm Äther und 6 g *Phenylisocyanat* 8.9 g (92%) *Trimethylamin-phenylcarbamoylimin* (**11b**) erhalten. Perlmutterartig glänzende Kristalle vom Schmp. 226° (Zers.) (aus Acetonitril).

$C_{10}H_{15}N_3O$ (193.3) Ber. C 62.18 H 7.78 N 21.76 Gef. C 62.25 H 7.61 N 21.95

Die Substanz löst sich wenig in Nitromethan und Acetonitril; in Äther, THF, Chloroform und Äthanol ist sie unlöslich. Mit *Chlorwasserstoff* in THF entsteht das *Hydrochlorid* vom Schmp. 184° (Zers.) (aus Acetonitril).

$C_{10}H_{16}N_3O]Cl$ (229.4) Ber. Cl 15.45 Gef. Cl 15.40

Beim Kochen des Hydrochlorids in konz. *Salzsäure* erfolgt Hydrolyse zu **1**, CO_2 und *Anilin*.

Reaktion von 3 mit Tetrachlorkohlenstoff: Zu der Suspension von 22.2 g **3** in 100 ccm Äther läßt man im Verlauf von 20 Min. bei 0° unter heftigem Rühren 20 ccm CCl_4 tropfen. An der Eintropfstelle bildet sich augenblicklich ein weißer Niederschlag. Nachdem im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. weitere 60 ccm CCl_4 zusetzt wurden, läßt man noch 20 Stdn. rühren. Der Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat i.Vak. eingeengt. Der hygroskopische, glasige Rückstand wird verworfen. Der Niederschlag wird mit Äther gewaschen und mit 400 ccm heißem Chlorbenzol ausgezogen. Beim Abkühlen kristallisieren 450 mg *Trimethylamin-cyanimin* (**12**) vom Schmp. 172° (Zers.) aus¹⁶⁾.

$C_4H_9N_3$ (99.0) Ber. C 48.48 H 9.09 N 42.42 Gef. C 48.22 H 8.69 N 42.48

Die wäbr. Lösung von **12** reagiert basisch. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Absorption bei 2100/cm. Der nach dem Ausziehen mit Chlorbenzol verbliebene Niederschlag wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 7.5 g **1**, Schmp. und Mischprobe mit einem Vergleichspräparat 275°.

¹⁶⁾ *Anm. bei der Korrektur (10. August 1966)*: In guter Ausbeute läßt sich **12** aus **3** mit Chlorcyan gewinnen (unveröffentlichte Versuche von F. Knöll). Es entsteht ebenfalls durch Einwirkung von Cyanazid auf Trimethylamin (Privatmitteil. von H. E. Simmons, Wilmington).