

Karl-Heinz Linke und Hans Jürgen Göhausen

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XX¹⁾

Darstellung und Eigenschaften einiger Triazanderivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Eingegangen am 17. September 1970)

Durch Umsetzung von Azodicarbonsäure-diäthylester mit Piperidin, Pyrrolidin, Azetidin und Aziridin wurden die kristallinen Verbindungen **1–4** dargestellt. IR-Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen beweisen für alle diese Substanzen die Triazanstruktur.

Contributions on the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XX¹⁾

Preparation and Properties of Some Derivatives of Triazane

By reaction of diethyl azodicarboxylate with piperidine, pyrrolidine, azetidine and aziridine the crystalline compounds **1–4** could be prepared. I.r. spectroscopic and mass spectrometric investigations prove the triazane structure for all these substances.

Die geringe Stärke der Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindung und die damit verbundene geringe Tendenz des Stickstoffs zur Kettenbildung ist sehr wahrscheinlich auf Abstoßungseffekte der einsamen Elektronenpaare am Stickstoff zurückzuführen. Auch bei organisch substituierten Stickstoffketten, die nur Stickstoff-Stickstoff-Einfachbindungen enthalten, wird die Grenze der Stabilität bereits bei den Tetrazanen erreicht. Die Grundkörper dieser Verbindungsklasse — die entsprechenden Stickstoffwasserstoffverbindungen — mit mehr als zwei Stickstoffatomen wurden bisher in Substanz noch nicht gewonnen. Durch Aminierung von absol. Hydrazin mit Hydroxylamin-*O*-schwefelsäure und Umsetzung des entstandenen Triazaniumsulfates mit Bariumsalzen BaX₂ konnten wir jedoch kürzlich unter Ausfällung von Bariumsulfat die entsprechenden Triazaniumsalze N₃H₆⁺X⁻ erhalten²⁾. Sie sind nur bei tiefen Temperaturen beständig.

Obwohl elektronenanziehende Substituenten eine Stabilisierung der Stickstoffkette bewirken, sind auch die 2-Alkyl-triazancarboneamide³⁾ noch so unbeständig, daß sie schon bei Raumtemperatur in wäßriger Lösung in weniger als einer Stunde vollständig zersetzt werden. Die von Diels et al.⁴⁾ durch Addition von sekundären Aminen an die N=N-Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters erstmals dargestellten 1.1-Dialkyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-triazane hingegen sind soweit stabilisiert, daß sie erst

¹⁾ XIX. Mittel.: K.-H. Linke und R. Taubert, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

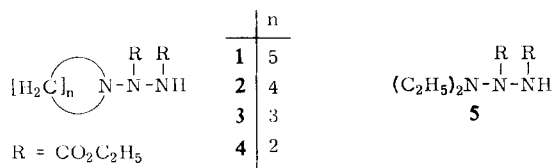
²⁾ K.-H. Linke und R. Turley, Z. anorg. allg. Chem. **377**, 139 (1970).

³⁾ E. Schmitz, H. Fechner-Simon und S. Schramm, Liebigs Ann. Chem. **725**, 1 (1969).

⁴⁾ O. Diels und M. Paquin, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 2000 (1913).

beim Erhitzen mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ zerstört werden⁵⁾. Nach der zuletzt genannten Darstellungsmethode wurden bisher neben primären aromatischen Aminen und Phenylen-diaminen^{6,7)} nur nichtcyclische aliphatische sekundäre Amine, wie Diäthyl- und Dimethylamin, erfolgreich zu Triazanen umgesetzt. In der Literatur sind zwar Reaktionen des Azodicarbonsäure-diäthylesters mit den heterocyclischen sekundären Aminen Piperidin⁸⁾ und Pyrrolidin⁹⁾ beschrieben, doch konnte hierbei nur das Azodicarbonsäure-dipiperidid bzw. Hydrazindicarbonsäure-dipyrrolidid isoliert werden.

Wir beobachteten, daß bei der Umsetzung des Azoesters mit Piperidin aus der Mutterlauge der Amidfraktion ein dunkelrotes Öl zu isolieren ist, bei dem es sich um ein stark mit Amin verunreinigtes Additionsprodukt handelt. Davon ausgehend ist es uns gelungen, durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen Piperidin, Pyrrolidin, Azetidin und Aziridin mit zum Teil guten Ausbeuten an die $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung des Azodicarbonsäure-diäthylesters unter Bildung der Triazan-Derivate **1–4** zu addieren:



Darstellung und Eigenschaften

Die Reaktionen wurden in Petroläther (40–60°) bei 0° durchgeführt. Einer stark verdünnten Lösung von Azodicarbonsäure-diäthylester wurde eine verdünnte Lösung des entsprechenden Amins langsam zugetropft. Die Komponenten wurden im Verhältnis 1:1 mit einem geringen Unterschub an Amin eingesetzt. Im Falle des Piperidins, Pyrrolidins und Azetidins fielen die Produkte teils sofort teils beim Nachrühren aus. Mit Aziridin trat unter diesen Bedingungen keine Reaktion ein. Hier führte eine andere Methode zum Erfolg, die schon bei der Addition des Aziridins an die Dreifachbindung in Acetylendicarbonsäureestern angewandt worden war¹⁰⁾. Die Reaktionspartner wurden in wenig Petroläther gelöst und gleichzeitig in einige ccm vorgelegtes Lösungsmittel eingetropft. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis/NaCl stark abgekühlt. Es bildete sich ein dunkelrotes Öl, das sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur unter Gasentwicklung zersetzte. Bei Temperaturen unter –10° erstarrte es langsam zu einer spröden glasartigen Masse, die sich in keinem der gängigen organischen Lösungsmittel löste. Daneben entstanden farblose Nadeln, die als 1-[1.2-Bis-äthoxycarbonyl-hydrazino]-aziridin (**4**) identifiziert werden konnten. Bei dem Hauptprodukt handelt es sich vermutlich um ein unter Öffnung des Aziridinringes entstandenes

⁵⁾ G. W. Kenner und R. J. Stedman, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2089.

⁶⁾ O. Diels, Liebigs Ann. Chem. **429**, 1 (1922).

⁷⁾ G. S. Misra und S. B. Srivastava, J. Indian chem. Soc. **37**, 177 (1960), C. A. **55**, 22249 (1961).

⁸⁾ O. Diels und P. Fritzsche, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 3018 (1911).

⁹⁾ C. M. Kraebel und S. M. Davis, J. org. Chemistry **34**, 2226 (1969).

¹⁰⁾ J. E. Dolfini, J. org. Chemistry **30**, 1298 (1965).

Polymeres, das Ketten aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen enthält. Seine Eigenschaften sind abhängig von den Darstellungsbedingungen (Schmp. ca. 170–200° unter Zers.).

Bei den hier beschriebenen Triazanderivaten handelt es sich ausschließlich um farblose kristalline Substanzen. Die Verbindungen sind in allen organischen Lösungsmitteln außer aliphatischen Kohlenwasserstoffen löslich. Durch kleinste Verunreinigungen an Amin werden sie gelb bis orange gefärbt. Diese Verfärbung wird wahrscheinlich durch Spuren von Azoester hervorgerufen, der durch Umkehrung der Bildungsreaktion entsteht.

Die Reinigung der Substanzen erwies sich als relativ schwierig. Beimengungen von Hydrazindicarbonsäureester wurden abgetrennt, indem man das Gemisch mit wenig Äther digerierte, wobei das Additionsprodukt bevorzugt herausgelöst wurde. Geringe Mengen Amin ließen sich durch Umlösen entfernen. Hierbei wurde die Substanz in Äther gelöst, mit Petroläther versetzt und stark abgekühlt. Da nach dieser Methode das Produkt meist als orangefarbenes Öl anfiel, bot sich als zweite Möglichkeit an, die Lösung bei Raumtemperatur stehenzulassen, wobei der leichter flüchtige Äther bevorzugt verdunstete. In Gegenwart von Keimen kristallisierte die Substanz aus. Die Verluste bei der Reinigung waren relativ groß.

Spektren und Struktur

Zur Strukturaufklärung der beschriebenen Substanzen wurden ihre IR- und Massenspektren herangezogen. Als Kriterien für das Vorliegen der Triazanstruktur wurden gewertet: das Auftreten nur einer Absorption im Bereich der N–H-Valenzschwingung, das Vorliegen der für die Amidfunktion charakteristischen Bande bei ungefähr 1500/cm und die Aufspaltung der C=O-Valenzschwingung in zwei Banden. Der letztere Effekt ist zu erwarten, weil die den Carbonylfunktionen benachbarten Stickstoffatome unterschiedlich substituiert sind.

Tab. 1 enthält die zugeordneten IR-Absorptionen neben einigen anderen Banden, die nicht zugeordnet werden konnten. Als Vergleich ist das Spektrum des 1.1-Diäthyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-triazans (**5**) mit aufgeführt, das von *Diels* et al.⁴⁾ zum ersten Mal dargestellt und beschrieben wurde. Für diese Verbindung konnten wir die Triazanstruktur NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen: Das N–H-Proton absorbiert bei τ 2.57 mit einem breiten Singulett. Bei τ 5.88 und 5.92 zeigt das Spektrum zwei überlagerte Quartetts, die den Methylenprotonen der Estergruppierungen zuzuschreiben sind. Die Verschiebung resultiert aus einer unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden Äthylgruppen. Die dem Stickstoff benachbarten Methylenprotonen absorbieren mit einem Quartett bei τ 7.4, das wegen des Quadrupolmoments des Stickstoffkerns nur schlecht aufgelöst ist. Die Protonen der Methylgruppen liefern Triplets bei τ 8.69, 8.73 und 8.93, von denen das bei höherem Feld den am Stickstoff gebundenen, chemisch äquivalenten Äthylgruppen zuzuordnen ist. Das Protonenverhältnis ist 1 : 4 : 4 : 12. Das Spektrum wurde bei 90 MHz in CCl₄-Lösung mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Das IR-Spektrum von **4** zeigt einige auffällige Unterschiede zu denen der Substanzen **1**, **2**, **3** und **5**. Die N–H-Valenzschwingung ist

um 100/cm zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Gleichzeitig liegt die Amidbande bei 1530/cm gegenüber 1500–1513/cm bei den vergleichbaren Verbindungen. Dieser Befund läßt auf das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung schließen.

Ein ähnliches Bild ergibt sich bei einem Vergleich der Massenspektren. Da diese ohne Heizen der Ionenquelle aufgenommen wurden, kann man voraussetzen, daß sie den Zerfall der unzersetzt sublimierten Substanzen anzeigen. Für die gleiche Annahme spricht auch die relativ große Intensität der einzelnen Molekülpeaks.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß die Produkte **1**, **2** und **3** praktisch nach dem gleichen Schema zerfallen. Völlig anders hingegen verhält sich das Aziridinderivat **4**. Hier findet man neben dem Molekülpeak bei der Massenzahl 217 nur einen Massenpeak sehr geringer Intensität, bei dem die Kette von drei Stickstoffatomen erhalten geblieben ist ($M^+ - \text{ÄtOH}$; $m/e = 171$; rel. Intens. = 4.8%). Sonst zeigt das Spektrum nur den Zerfall des durch Abspaltung des Aziridinrestes ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$; $m/e = 42$) entstandenen 1.2-Bis-äthoxycarbonyl-hydrazinrestes ($m/e = 175$) an.

Die unerwartete Stabilität der Stickstoffkette in den positiv geladenen Bruchstücken der Additionsprodukte von Piperidin, Pyrrolidin und Azetidin läßt die Vermutung zu, daß die freien Elektronen in gegenseitige Wechselwirkung treten. Dadurch würde auch das abweichende Verhalten des Aziridinadduktes **4** verständlich, denn in dem gespannten Dreiring ist die Hybridisierungsänderung des Stickstoffs behindert, wodurch das freie Elektronenpaar in einem Hybridorbital fixiert wird und keine zur Resonanz günstige Position einnehmen kann. Die schwache N–N-Bindung sollte dann, wie beobachtet, bevorzugt gespalten werden.

Herrn Prof. Dr. F. Fehér danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Geräte: Die IR-Spektren wurden mit dem IR-Spektrographen Modell IR 10 der Firma Beckman aufgenommen, die Massenspektren mit dem Gerät CH 4 der Firma Varian MAT und das NMR-Spektrum mit dem NMR-Spektrometer K1S 2 der Firma Spectrospin.

Die C,H- und N-Analysen wurden im analytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Köln ausgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

1-[1.2-Bis-äthoxycarbonyl-hydrazino]-piperidin (1): Zu einer Lösung von 4.0 g (23 mMol) Azodicarbonsäure-diäthylester in 250 ccm Petroläther (40–60°) wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 1.95 g (23 mMol) wasserfreiem Piperidin in 250 ccm des gleichen Lösungsmittels langsam getropft. Das orange gefärbte Reaktionsgemisch wurde 1.5 Std. nachgerührt, wobei das Produkt in farblosen Stäbchen ausfiel. Schmp. 79–80° (Zers.) (aus Äther/Petroläther). Ausb. 3.65 g (61%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ (259.3) Ber. C 50.95 H 8.16 N 16.21

Gef. C 50.93 H 8.36 N 16.23 Mol.-Gew. 259 (massenspektrometr.)

1-[1.2-Bis-äthoxycarbonyl-hydrazino]-pyrrolidin (2): 4.0 g (23 mMol) des Azoesters wurden mit 1.6 g (22.5 mMol) wasserfreiem Pyrrolidin wie oben umgesetzt. Das Produkt fiel hierbei

Tab. 1. IR-Absorptionsbanden der Triazanderivate 1–5 (cm^{-1} ; KBr-Preßlinge; st = stark m = mittel; s = schwach)

Zuordnung	1	2	3	4	5
$\nu\text{N}-\text{H}$	3245 m	3265 st	3240 s	3145 s	3255 st
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ im Dreiring				3100 s	
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ im Dreiring				3020 s	
$\nu\text{C}-\text{H}$	2985 m	2980 st	3010 s	2990 s	2980 st
$\nu\text{C}-\text{H}$	2945 m	2960 m	3000 s	2940 s	2940 m
$\nu\text{C}-\text{H}$	2935 m	2935 m	2980 s	2920 s	2920 m
$\nu\text{C}-\text{H}$	2925 m		2960 s		
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2-(\text{N})$	2855 s	2865 s	2865 s		2845 m
$\nu\text{C}=\text{O}^{\text{a)}}$	1742 st	1755 st	1752 st		
$\nu\text{C}=\text{O}^{\text{a)}}$	1720 st	1738 st	1742 st	1740 st	1752 st
$\nu\text{C}=\text{O}^{\text{a)}}$	1705 st	1712 st	1725 st	1729 st	1685 st
$\nu\text{C}=\text{O}^{\text{a)}}$			1710 st		
CNH Amidbande	1510 m	1510 st	1500 s	1530 s	1513 st
δCH_2	1480 s	1482 m	1480 s	1481 s	1481 m
δCH_2	1468 s	1455 s	1450 s	1468 s	1472 m
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1447 m	1442 s	1443 s	1450 s	1450 m
	1418 m	1408 m	1405 s	1402 s	1420 st
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1378 m	1372 st	1378 m	1375 m	1380 m
	1338 st	1338 st	1340 m	1325 m	1340 st
	1300 s	1300 s	1298 s	1305 m	1300 m
$\nu\text{C}-\text{O}$	1240 st	1250 st	1240 st	1240 st	1235 st
	1174 st	1180 m	1175 m	1188 m	1180 m
CH_2 Wagging-Schwing. im Dreiring				1165 s	
$\nu_{\text{as}}\text{C}-\text{N}-\text{C}$	1127 m	1130 s	1132 s		1162 m
$\nu_{\text{as}}\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$	1060 m	1065 st	1058 m	1052 m	1058 st
$\nu\text{N}-\text{N}$	1035 m	1025 s	1048 s	1030 s	1045 m
δ Dreiring + CH_2 Rocking-Schwing.				835 s	
	780 s	775 s	770 s	768 s	778 m
	752 s	750 m	750 s	750 s	760 m
	638 s	625 s	615 s		638 s

^{a)} Die über die Zahl zwei hinaus auftretenden C=O-Valenzschwingungen sind auf Kristallisationseffekte zurückzuführen.

schon während des Zutropfens aus. Es neigte dazu, Pyrrolidin einzuschließen und mußte mehrmals aus Äther/Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. (vor dem Umkristallisieren) 2.57 g (47%). Farblose Blättchen mit Schmp. 75–77° (Zers.) (aus Äther/Petroläther).

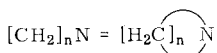
$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (245.3) Ber. C 48.97 H 7.81 N 17.13

Gef. C 48.59 H 7.69 N 17.99 Mol.-Gew. 245 (massenspektrometr.)

Wenn man die Mutterlauge i. Vak. vollständig eindampfte und den öligen Rückstand mit wenig Äther versetzte, erhielt man *Hydrazindicarbonsäure-dipyrrolidid* mit einer Ausb. von <1% in farblosen Kristallen. Bei einer in der Literatur beschriebenen Umsetzung der gleichen Komponenten in größerer Konzentration und mit anderen molaren Verhältnissen wurde diese Substanz als einziges Produkt zu über 10% isoliert⁹⁾.

Tab. 2. 70 eV-Massenspektren der Triazanderivate 1–3

Bruchstück (R = CO ₂ C ₂ H ₅)	m/e (% rel. Intensität)		
	1 (n = 5)	2 (n = 4)	3 (n = 3)
[CH ₂] _n N–N(R)–NH–R = M ⁺	259 (13.4)	245 (31)	231 (28.9)
M ⁺ – R	186 (100)		158 (100)
M ⁺ – (R + H)		171 (100)	
M ⁺ – NHR	171 (15.8)	157 (17.5)	143 (16.2)
M ⁺ – (R + C ₂ H ₅ OH)	140 (39.5)	126 (26.5)	112 (16.5)
[CH ₂] _n N–NH–NH ⁺	114 (33)		86 (45.5)
[CH ₂] _n N–N–NH ⁺		99 (39)	
[CH ₂] _n N–NH ⁺	99 (5.0)	85 (9.8)	71 (11.7)
[CH ₂] _n N ⁺	84 (92)	70 (73)	56 (42)



1-[1.2-Bis-äthoxycarbonyl-hydrazino]-azetidin (3): Azetidin wurde nach der Vorschrift von *Wadsworth*¹¹⁾ hergestellt. Bei der Umsetzung von 6.0 g (35 mMol) des *Azoesters* mit 1.77 g (31 mMol) absol. *Azetidin* nach der oben beschriebenen Methode erhielten wir das Additionsprodukt in farblosen Nadeln. Schmp. 49–51° (Zers.) (aus Äther/Petroläther). Ausb. 4.3 g (60%).

C₉H₁₇N₃O₄ (231.3) Ber. C 46.74 H 7.41 N 18.17

Gef. C 46.94 H 7.53 N 18.31 Mol.-Gew. 231 (massenspektrometr.)

1-[1.2-Bis-äthoxycarbonyl-hydrazino]-aziridin (4): Zu einem mit Eis/NaCl stark abgekühlten Gemisch von 25 ccm Petroläther und 5 ccm Äther wurden 1.5 g (35 mMol) wasserfreies *Aziridin* in 25 ccm Petroläther und 6.0 g (35 mMol) des *Azoesters* in einem Gemisch von 20 ccm Petroläther und 5 ccm Äther unter Rühren gleichzeitig getropft. Es bildete sich ein dunkelrotes Öl. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde im Kühlschrank bei etwa –16° mehrere Tage aufbewahrt, wobei das Öl zu einer glasartig spröden, orangeroten Masse erstarrte. Daneben kristallisierte das Additionsprodukt in farblosen Nadeln aus, die abfiltriert wurden. Aus dem im Kolben gebliebenen polymeren Hauptprodukt wurde mit absol. Äther weiteres Triazanderivat extrahiert. Schmp. 69–70° (Zers.) (aus Äther/Petroläther). Ausb. 0.53 g (7%).

C₈H₁₅N₃O₄ (217.2) Ber. C 44.23 H 6.96 N 19.35

Gef. C 44.53 H 7.13 N 19.62 Mol.-Gew. 217 (massenspektrometr.)

1.1-Diäthyl-2.3-bis-äthoxycarbonyl-triazan (5) wurde nach der von *Diels et al.*⁴⁾ gegebenen Vorschrift hergestellt mit der Änderung, daß nicht bei der Siedetemperatur des Äthers sondern unter Eiskühlung gearbeitet wurde. Der *Azoester* und das *Amin* wurden im Molverhältnis 1:1 eingesetzt.

¹¹⁾ D. H. Wadsworth, J. org. Chemistry 32, 1184 (1967).