

Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XL¹⁾

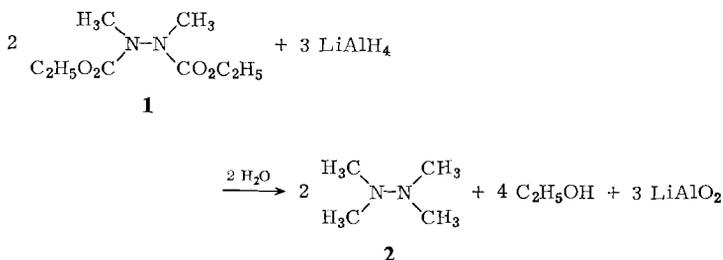
Notiz über ein neues, einfaches Verfahren zur Darstellung von Tetramethylhydrazin

Karl-Heinz Linke*, Ralf Turley und Elmar Flaskamp

Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, D-5000 Köln, Zülpicher Str. 47
Eingegangen am 7. Dezember 1972

Tetramethylhydrazin (**2**) kann nicht durch direkte vollständige Methylierung von Hydrazin in einem präparativ brauchbaren Verfahren dargestellt werden. Zur Gewinnung von **2** sind mehrere, zum Teil recht aufwendige Darstellungsmethoden beschrieben worden, die jedoch zu relativ geringen Ausbeuten an **2** führen: Schrittweise Methylierung von 1,1-Dimethylhydrazin (20% Ausb., bezogen auf 1,1-Dimethylhydrazin)^{2,3)}, Methylierung von 1,2-Dimethylhydrazin (12% Ausb., bezogen auf Hydrazin)⁴⁻⁶⁾, Reduktion von 1,2-Diformyl-1,2-dimethylhydrazin mit Lithiumaluminiumhydrid (15% Ausb. bezogen auf 1,2-Diformyl-1,2-dimethylhydrazin)²⁾.

Wir fanden nun, daß **2** auch durch Reduktion des leicht zugänglichen 1,2-Dimethyl-1,2-hydrazin-dicarbonsäure-diäthylesters (**1**) mit Lithiumaluminiumhydrid gebildet wird:



Dieses Verfahren führt zu einer Gesamtausbeute an **2** von etwa 35% (bezogen auf Hydrazin).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

1,2-Dimethyl-1,2-hydrazin-dicarbonsäure-diäthylester (**1**) wurde nach der in der Literatur angegebenen Vorschrift durch Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Chlorameisensäure-äthylester⁴⁾ und anschließende Methylierung mit Dimethylsulfat⁵⁾ dargestellt.

¹⁾ XXXIX. Mitteil.: K.-H. Linke, R. Bimczok und I. Elsing, Chem. Ber. **106**, 713 (1973).

²⁾ J. B. Class, J. G. Aston und T. S. Oakwood, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2937 (1953).

³⁾ R. T. Beltrami und E. R. Bissell, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2467 (1956).

⁴⁾ N. Rabjohn, Org. Syn., Coll. Vol. III, 375 (1955).

⁵⁾ C. D. Hurd und F. F. Cesark, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1417 (1967).

⁶⁾ National Distillers and Chemical Corp. (Erf. D. Horvitz) US-Pat. 3013076 [C. A. **56**, 8562 (1962)].

Tetramethylhydrazin (2): Zu 19.0 g (0.5 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 500 ml absol. Äther werden unter Rühren 51.0 g (0.25 mol) **1** so schnell getropft, daß der Äther mäßig unter Rückfluß siedet. Der relativ hohe Überschuß des Hydrierungsmittels (theoret. Molverhältnis LiAlH_4 : Ester = 3:2) ist erforderlich, um eine quantitative Reduktion zu gewährleisten. Es wird etwa eine h bei 35° nachgerührt und dann der Überschuß an Lithiumalanat unter Stickstoff vorsichtig mit Wasser zerstört. Nach Zugabe von halbkonz. Salzsäure unter Eiskühlung bis zum vollständigen Auflösen des Niederschlages wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck zu einer viskosen, gelbgrünen Flüssigkeit eingeeengt (vollständige Entfernung von Äther und Äthanol). Eventuell nicht umgesetztes Ausgangsprodukt **1** wird von der wäbr. Phase abgetrennt. Nun wird in einer Destillationsapparatur eine Lösung von 100 g Natriumhydroxid in 100 ml Wasser auf 100° erhitzt und dazu unter Rühren das erhaltene Reaktionsprodukt getropft, wobei das in Freiheit gesetzte **2** abdestilliert. Das bis 100° übergehende Destillat wird unter Kühlung mit Natriumhydroxid gesättigt, die obere Phase abgetrennt und durch mehrstündiges Sieden über Bariumoxid getrocknet. Sdp. 72.5–73.0°/760 Torr, Ausb. 15.8 g (72%). Gaschromatographische Reinheit 100%.

[438/72]