

Dialkyltriazaniumsalsze, 2. Mitt.:

Darstellung und Eigenschaften von Dimethyltriazaniumsalzen

Von

K. Utvary*

Aus dem Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville/Florida

(Eingegangen am 8. März 1968)

Dimethyltriazaniumnitrat, -perchlorat, -methylsulfonat, -toluolsulfonat, -bromid und -jodid wurden aus Dimethyltriazaniumchlorid mit den entsprechenden Silbersalzen in Methanol oder mit Kaliumhalogeniden in fl. NH_3 dargestellt. Durch Reaktion mit der OH-Form eines basischen Ionenaustauschers läßt sich eine verd. wäßr. Lösung des Hydroxids erhalten. Das Verhalten von Dimethyltriazaniumchlorid in neutraler, saurer und alkalischer wäßr. Lösung wird diskutiert.

Dimethyltriazanium-nitrate, -perchlorate, -methylsulfonate, -toluolsulfonate, -bromide and -iodide were prepared by reaction of dimethyltriazaniumchloride with the appropriate silver salts in methanol or with potassium halides in liquid ammonia. Treatment of $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$ with the OH-form of a basic ion exchange resin yields a dilute aqueous solution of dimethyltriazaniumhydroxide. The stability of dimethyltriazaniumchloride in neutral, acidic and basic aqueous solution will be discussed.

Durch Chloraminierung von 1,1-Dimethylhydrazin oder 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaphospholan erhält man Dimethyltriazaniumchlorid¹⁻³. Durch Reaktion von 1,1-Dimethylhydrazin mit Hydroxylamin-o-sulfon-

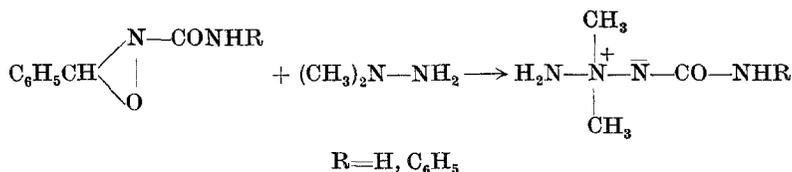
* Jetzige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien, A-1060, Getreidemarkt 9.

¹ K. Utvary und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **5**, 1835 (1966).

² K. Utvary und H. H. Sisler, Inorg. Chem. **7**, 698 (1968).

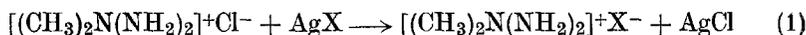
³ K. Utvary und H. H. Sisler, Inorg. Syntheses, Bd. X, S. 129 (1967).

säure hat *Gösl*⁴ das Sulfat erhalten, und *Schmitz* und Mitarb.⁵ haben durch Aminierung von 1,1-Dimethylhydrazin mit 2-Acyloxaziridin Triazaniumbetaine



dargestellt.

Es wurde nun gefunden, daß durch Umsetzung von Dimethyltriazaniumchlorid mit den entsprechenden Silbersalzen gemäß



eine Reihe anderer Dimethyltriazaniumsalze in guter Ausbeute dargestellt werden können.

Da $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{Cl}^-$ in flüssigem Ammoniak unzersetzt löslich ist, läßt sich in diesem Lösungsmittel, wegen der geringen Löslichkeit von KCl, mit KBr und KJ das entsprechende $T^+\text{Br}^-$ bzw. $T^+\text{J}^-$ erhalten.

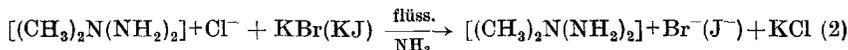


Tabelle 1. Dimethyltriazaniumsalze die nach Gl. (1) und (2) dargestellt wurden

Anion	Lösungsmittel	Ausb. %	Schmp. °C
NO ₃ ⁻	Methanol	82	125—126
ClO ₄ ⁻	Methanol	95	194—195
CH ₃ SO ₃ ⁻	Methanol	59	102—105
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	Methanol	96	156—157
Br ⁻	flüss. NH ₃	87	159—160
J ⁻	flüss. NH ₃	85	181**

Die Darstellung von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{X}^-$ mit $\text{X}^- = \text{MnO}_4^-$ und F^- und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}\text{X}^{2-}$ ($\text{X} = \text{CrO}_4^{2-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und CO_3^{2-}) aus den entsprechenden Silbersalzen gelang nicht.

Sowohl in methanolischer als wäßriger Lösung erhält man mit AgMnO_4 und $T^+\text{Cl}^-$ AgCl und MnO_2 , mit Ag_2CO_3 und $T^+\text{Cl}^-$ CO_2 und elementares

* In der Folge als $T^+\text{Cl}^-$ bezeichnet.

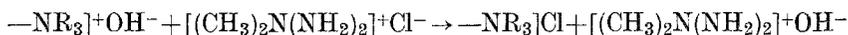
** Explosionsartige Zersetzung.

⁴ R. Gösl, Angew. Chem. **74**, 470 (1962).

⁵ E. Schmitz, S. Schramm und H. Simon, Angew. Chem. **78**, 587 (1966).

Silber. AgF reagiert mit T^+Cl^- nur in wäßriger Lösung, das T^+F^- kann aber nicht isoliert werden. Ag_2CrO_4 , $Ag_2Cr_2O_7$ und T^+Cl^- geben in Methanol eine tiefgelbe Lösung und AgCl. Aus der Lösung lassen sich nur äußerst geringe Mengen einer amorphen Substanz gewinnen, die sich beim Erwärmen explosionsartig zersetzt.

Um eine wäßrige Lösung von Dimethyltriazaniumhydroxid darzustellen, verwendet man vorteilhaft die OH-Form eines stark basischen Austauschharzes.



Mit Silberhydroxid in wäßriger Suspension kann T^+OH^- ebenfalls dargestellt werden, doch ist die T^+OH^- -Lösung immer mit Silberhydroxid verunreinigt. Die wäßrige Lösung von T^+OH^- ist nicht beständig und zersetzt sich innerhalb einiger Stunden (Tab. 2).

Die Stabilität einer wäßrigen Lösung von T^+Cl^- hängt vom pH der Lösung ab; in neutraler Lösung ist es sehr beständig (Tab. 2).

Tabelle 2. Die Stabilität von T^+Cl^- in neutraler, alkalischer und saurer wäßriger Lösung und von T^+OH^- in wäßriger Lösung

Zeit [h]	T^+Cl^- [%]			T^+OH^- [%]
	neutral ^a	alkalisch ^b	sauer ^c	
0,03	99,9	91,2	93,0	—
0,33	100,1	38,5	24,3	—
0,58	—	—	—	38,0
4,00	99,7	2,7	0,9	25,5
16,00	99,8	2,5	0,6	12,0
22,00	100,0	2,4	0,6	8,4
40,00	99,8	2,2	0,4	4,0
58,00	—	—	—	2,8

^a 0,31 g T^+Cl^- in 50 ml H_2O .

^b 0,31 g T^+Cl^- in 50 ml 0,1 n NaOH.

^c 0,31 g T^+Cl^- in 50 ml 0,1 n HCl.

Die 1H -NMR-Signale der $-CH_3$ und $-NH_2$ Wasserstoffe von T^+Cl^- in neutraler, wäßriger Lösung werden in 60 Stunden nicht verändert. In alkalischer und saurer Lösung dagegen nimmt ihre Intensität sehr rasch ab und es treten neue Signale bei höherem Feld auf (Tab. 3).

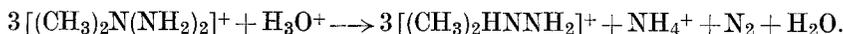
Gleichzeitig mit dem Auftreten des CH_3 -Signales von $[(CH_3)_2NH-NH_2]^+$ in saurer Lösung erscheint bei $\tau = 2,93$ ein Signal, das in ein Triplett mit gleicher Linienintensität ($J = 52$ Hz) aufgespalten ist und dem NH_4^+ zuzuordnen ist.

Tabelle 3. ^1H -NMR-Signale der Methylwasserstoffe von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{Cl}^-$ in alkalischer und saurer wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der Zeit

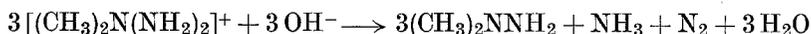
Zeit [h]	saure Lösung		alkalische Lösung		Zuordnung
	τ	Inten- sität *	τ	Inten- sität *	
0,03	6,38	5,6	6,38	5,5	— CH_3 in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+$
	6,79	0,4			— CH_3 in $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{NH}_2]^+$
			7,18	0,5	
			7,26		
			7,49		
		7,56			
	6,38	1,5	6,38	2,3	— CH_3 in $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
	6,79	4,5			— CH_3 in $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$
0,33			7,18	3,7	
			7,26		
			7,49		
			7,56		
		6,38	0,1	6,38	0,2
4,00			7,18	5,8	
			7,26		
			7,49		
			7,56		
		6,79	5,9		

* Bezogen auf die 6 Methylprotonen des ursprünglichen $T^+\text{Cl}^-$.

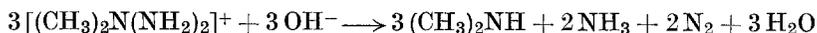
Der Zerfall von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+$ in saurer Lösung läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben



Der alkalische Zerfall verläuft, wie die im NMR-Spektrum nachgewiesenen vier Spaltungsprodukte beweisen, wesentlich komplizierter. Zwei der Spaltungsprodukte — Dimethylhydrazin und Dimethylamin — könnten nach



und



entstanden sein. Über die Natur der restlichen zwei Produkte kann noch keine Aussage gemacht werden.

Experimenteller Teil

Dimethyltriazaniumchlorid wurde aus 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaphospholan¹ oder 1,1-Dimethylhydrazin^{2, 3} und Chloramin dargestellt.

Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen mit Silbersalzen:

0,5 g (0,0045 Mole) Dimethyltriazaniumchlorid werden in 40 ml Methanol gelöst und unter Rühren bei Zimmertemp. 0,0045 Mole des entsprechenden fein gepulverten Silbersalzes zugesetzt. Die Suspension wird 60 Min. gerührt und dann das AgCl abfiltriert. Das Filtrat wird mit 400 ml Äther versetzt und auf etwa 0° abgekühlt. Das ausgefallene rohe Dimethyltriazaniumsalz wird abfiltriert und aus Äthanol/Äther (1 : 3) umgefällt.

Dimethyltriazaniumnitrat: Ausb. 0,51 g (82% d. Th.); Schmp. 125—126° (Zers.).

$C_2H_9N_3 \cdot HNO_3$ Ber. C 17,39, H 7,30, N 40,56.
Gef. C 17,50, H 7,26, N 40,54.

Dimethyltriazaniumperchlorat: Ausb. 0,79 g (95% d. Th.); Schmp. 194—195° (Zers.).

$C_2H_{10}N_3ClO_4$ Ber. C 13,68, H 5,74, N 23,95, Cl 20,02.
Gef. C 13,70, H 5,66, N 24,14, Cl 20,40.

Dimethyltriazaniummethylsulfonat: Ausb. 0,45 g (59% d. Th.); Schmp. 103—105° (Zers.).

$C_3H_{13}N_3SO_3$ Ber. C 21,05, H 7,65, N 24,55, S 18,73.
Gef. C 21,11, H 7,57, N 24,42, S 18,81.

Dimethyltriazanium-p-toluolsulfonat: Ausb. 1,08 g (96% d. Th.); Schmp. 156—157° (Zers.).

$C_9H_{17}N_3SO_3$ Ber. C 43,70, H 6,93, N 16,99, S 12,97.
Gef. C 43,71, H 6,74, N 16,77, S 12,80.

Arbeitsweise für die Umsetzung mit Kaliumhalogeniden in flüssigem NH₃

0,5 g (0,0045 Mole) Dimethyltriazaniumchlorid werden in 50 ml flüssigem NH₃ gelöst und unter Rühren mit 0,0045 Molen fein gepulv. Kaliumhalogenid versetzt. Nach 60 Min. Rühren wird vom ausgefallenen KCl abfiltriert, flüssiges NH₃ verdampft, der Rückstand mit Äthanol/Aceton (1 : 3) extrahiert und der Extrakt mit Äther gefällt.

Dimethyltriazaniumbromid: Ausb.: 0,61 g (87% d. Th.); Schmp.: 159—160° (Zers.).

$C_2H_{10}N_3Br$ Ber. C 15,39, H 6,46, N 26,93, Br 51,22.
Gef. C 15,32, H 6,19, N 26,86, Br 50,99.

Dimethyltriazaniumjodid: Ausb.: 0,97 g (85% d. Th.); Schmp.: 181° (explosionsartige Zers.).

$C_2H_{10}N_3J$ Ber. C 11,83, H 4,96, N 20,70, J 62,51.
Gef. C 11,59, H 4,91, N 20,81, J 62,12.

2,2-Dimethyltriazaniumhydroxid:

0,6 g Dimethyltriazaniumchlorid werden in 50 ml destill. H₂O gelöst und über eine Säule mit stark basischem Ionen-Austauscher (OH-Form von

Dowex 1-X 8) gegeben (2 ml/Min.). Aufgefangen wird die Fraktion, die basische Reaktion zeigt (70 ml). Gehaltsbestimmung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4\text{OH}$ in Abhängigkeit von der Zeit:

nach 0,58 Stdn.:	0,190 g = 38,0%
nach 4,00 Stdn.:	0,127 g = 25,5%
nach 16,00 Stdn.:	0,060 g = 12,0%
nach 22,00 Stdn.:	0,042 g = 8,4%
nach 40,00 Stdn.:	0,020 g = 4,0%
nach 58,00 Stdn.:	0,014 g = 2,8%

Herrn Prof. Dr. *H. H. Sisler* bin ich für fruchtbare Diskussionen und dem National Institute of Health (Contr. No. CA-08263-02) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.