

Dialkyltriazaniumsalsze, 3. Mitt.:

Die IR- und ^1H -NMR-Spektren von Dimethyl-, Diäthyl- und Cyclotetramethylentriazaniumchlorid

Von

K. Utvary*

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

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 8. März 1968)

Die IR- und ^1H -Kernresonanzspektren von Dimethyl-, Diäthyl- und Cyclotetramethylentriazaniumchlorid werden mitgeteilt und diskutiert. Die spektroskopischen Daten sind in Übereinstimmung mit der Annahme, daß es sich bei den untersuchten Verbindungen um 2,2-Dialkyltriazaniumchloride handelt. ^1H -NMR Messungen in d_6 -Dimethylsulfoxid und Wasser bei verschiedenen Konzentrationen deuten auf starke inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin.

The IR- and ^1H -NMR spectra of $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ and $[(\text{CH}_2)_4\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ are reported and discussed. Evidence for the structure of 2,2-dialkyltriazaniumsalts is given. ^1H -NMR measurements give evidence for inter- and intramolecular hydrogen bridges in d_6 -dimethylsulfoxide and water.

^1H -NMR-Spektren

Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen von Dialkyltriazaniumsalzen wurden bisher noch nicht durchgeführt.

In den Abb. 1, 2 und 3 sind die ^1H -Spektren von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ und $[(\text{CH}_2)_4\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ abgebildet. Für alle drei Verbindungen wird für die NH_2 -Gruppe nur *ein* scharfes Signal zwischen

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

$\tau = 3,4$ und $\tau = 3,7$ gefunden. Die Wasserstoffe der Methyl-, Äthyl- und Cyclotetramethylengruppe geben Absorptionen im zu erwartenden Bereich. Die Spin—Spin-Aufspaltung in der Äthyl- und Cyclotetra-

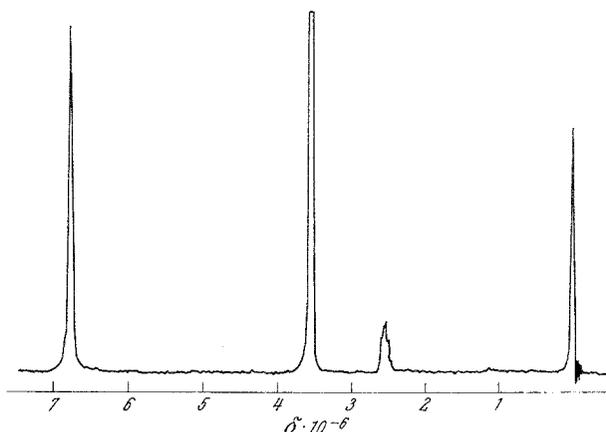


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von Dimethyltriazaniumchlorid in d_6 -Dimethylsulfoxid

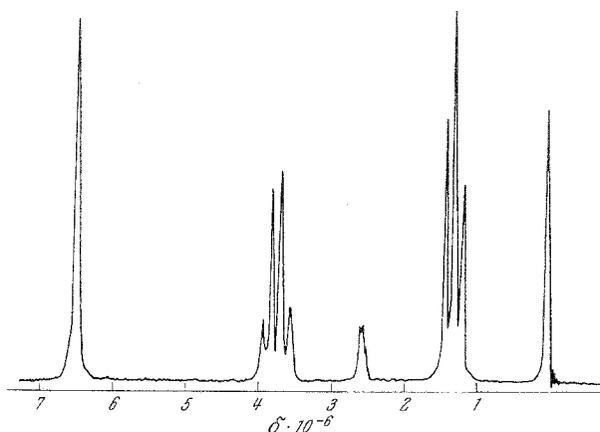


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von Diäthyltriazaniumchlorid in d_6 -Dimethylsulfoxid

methylenverbindung zeigt keine Besonderheiten. Die Lage des Signals für die NH_2 -Protonen (und in geringerem Maße auch der Protonen am Kohlenstoff nächst dem Stickstoff) ist stark von der Konzentration der Verbindung in der untersuchten Lösung abhängig (Abb. 4 und 5). In Tab. 1

sind die auf unendliche Verdünnung extrapolierten τ -Werte zusammengestellt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung von $[\text{R}_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ in d_6 -DMSO und Wasser ist durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bedingt. Während in d_6 -DMSO neben der Assoziation an die Lösungsmittelmoleküle relativ starke Eigenassoziation vorliegt [Verschiebung des NH_2 -Signals nach höherem Feld zwischen $x \sim 8$ und

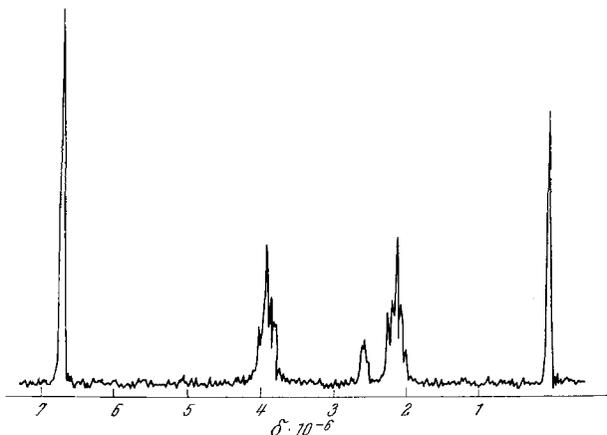


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum von Cyclotetramethyltriazaniumchlorid in d_6 -Dimethylsulfoxid

$x \rightarrow 0$ (x = Molenbruch von $[\text{R}_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$) durchschnittlich 0,14 ppm], ist die Konzentrationsabhängigkeit in Wasser wesentlich geringer. Die relativ geringe Verschiebung des NH_2 -Signals (0,03 ppm von $x \sim 8$ nach $x \rightarrow 0$), läßt sich dahingehend deuten, daß die Wasserstoffbrückenbildung mit dem Lösungsmittel gegenüber der Eigenassoziation bevorzugt ist.

IR-Spektren

Gösl¹ berichtet, daß das IR-Spektrum von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]_2\text{SO}_4$ dem von $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{Cl}$ sehr ähnlich sei. Dieser Sachverhalt kann nicht bestätigt werden, er wäre auch schon aus Gründen der Molekülsymmetrie sehr unwahrscheinlich.

In den Abb. 6 bis 8 sind die IR-Spektren von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$ und $[(\text{CH}_2)_4\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$ im Bereich von 4000 bis 300 cm^{-1} abgebildet. Die zwei Absorptionen zwischen 3240 und 3120 cm^{-1} entsprechen assoziierten NH_2 -Valenzschwingungen und wurden bei Deuterierung nach 2425 und 2295 cm^{-1} verschoben.

¹ R. Gösl, Angew. Chem. 74, 470; Intern. Edit. 1, 405 (1962).

Die Valenzschwingungen der CH_3 - und CH_2 -Gruppen werden in allen Fällen bei 3030 bis 2700 cm^{-1} als Schultern an der sehr intensiven NH_2 -Valenzabsorption beobachtet.

Im Bereich der NH_2 -Deformationschwingung treten bei den Dimethyl-, Diäthyl- und Cyclotetramethylenverbindungen jeweils zwei

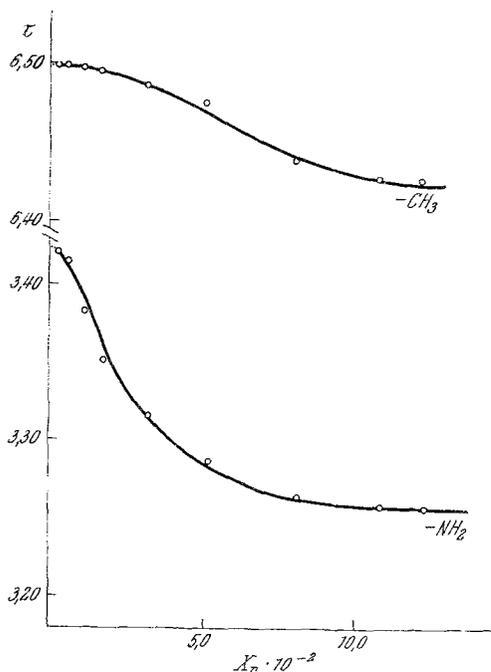


Abb. 4.

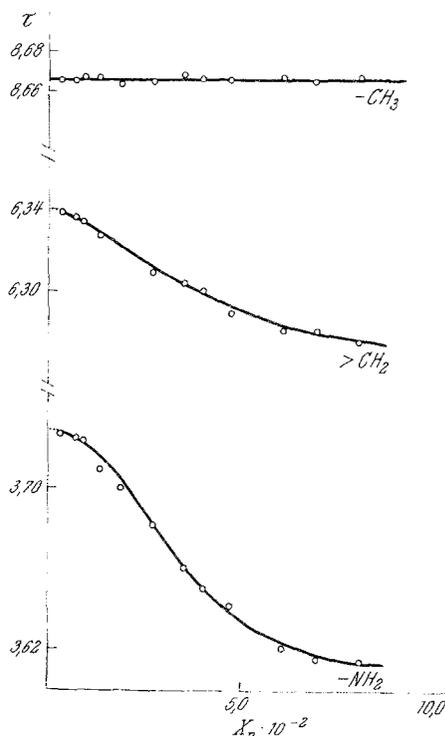


Abb. 5.

Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der τ -Werte von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$ in d_6 -Dimethylsulfoxid bei 40°

Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit der τ -Werte von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$ in d_6 -Dimethylsulfoxid bei 40°

Banden auf. Während beim Dimethyltriazaniumion die zweite Bande als schwache Schulter an der 1620 cm^{-1} -Absorption gerade noch erkennbar ist, sind im Diäthyl- und Cyclotetramethylentriazaniumion die Banden getrennt erkennbar. Prinzipiell könnten sie als $-\text{NH}_2$ und $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ -Deformationen gedeutet werden. Die Abwesenheit einer Absorption im Bereich von 2700 cm^{-1} ($-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ -Valenz) schließt allerdings diese Möglichkeit aus,

so daß für die Doppelbande im Bereich der NH_2 -Deformationsabsorption andere Gründe maßgeblich sein müssen.

Sehr charakteristisch für das Dialkyltriazaniumion ist eine intensive Bande bei 1100 cm^{-1} . Diese Bande ist an Methyl- und Dimethylhydrazin ebenfalls zu finden^{2,3} und wird in diesen Verbindungen der NH_2 -„rocking“- und -„wagging“-Schwingung zugeordnet. Daß diese Zuordnung für das

Tabelle 1. $\tau_c \rightarrow 0$ von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ und $[(\text{CH}_2)_4\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ in d_6 -Dimethylsulfoxid (d_6 -DMSO) und von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ in Wasser

Verbindung	Lösungs- mittel	$\tau_c \rightarrow 0$	Integration
$\begin{array}{c} a \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} b \\ \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Cl}^-$	d_6 -DMSO	$a = 6,501$ $b = 3,424$	$a : b = 6,0 : 4,0$
	Wasser	$a = 6,393$ $b = 3,652$	
$\begin{array}{c} a \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} b \\ \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Cl}^-$	d_6 -DMSO	$a = 8,666$ $b = 6,340$ $c = 3,733$	$a : b : c = 6,03 : 3,97 : 4,0$
$\begin{array}{c} a \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \begin{array}{c} b \\ \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{Cl}^-$	d_6 -DMSO	$a = 7,914$ $b = 6,190$ $c = 3,430$	$a : b : c = 3,93 : 4,09 : 3,97$

Dialkyltriazaniumion ebenfalls gilt, geht aus dem IR-Spektrum des $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{ND}_2)_2]^+\text{Cl}^-$ hervor. Sowohl die Deformationsbande bei 1620 cm^{-1} als auch die Absorption bei 1095 cm^{-1} verschwinden und neue Banden bei 1180 cm^{-1} und 820 cm^{-1} (ND_2 -Deformation und ND_2 -wagging und -rocking) treten auf. Dies ist in Übereinstimmung mit den Befunden von Decius und Pearson⁴ über die Bandenverschiebung in $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ und $\text{N}_2\text{D}_5\text{Cl}$. Die Banden im Gebiet 1000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} sind zum Teil Skelettschwingungen, wobei eine Bande starker bis mittlerer Intensität zwischen 910 cm^{-1} und 860 cm^{-1} als N—N-Valenzschwingung zur Diskussion gestellt wird.

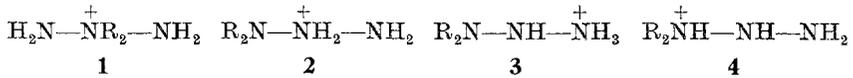
² D. W. E. Axford, G. J. Janz und K. E. Russel, J. Chem. Physics **19**, 704 (1951).

³ E. R. Shull, J. L. Wood, J. G. Aston und D. H. Rank, ibid. **22**, 1191 (1954).

⁴ J. C. Decius und D. P. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2436 (1953).

Zusammenfassung

Von den vier möglichen Strukturen des Dialkyltriazaniumions



haben die Strukturen 3 und 4 die geringste Wahrscheinlichkeit. Sie

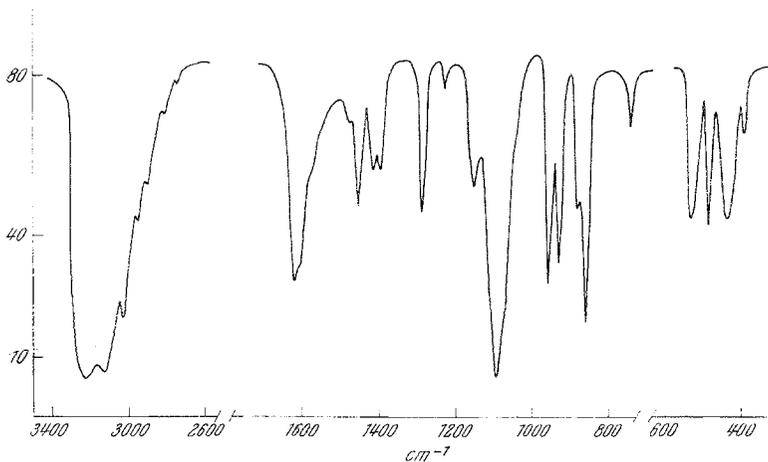


Abb. 6. IR-Spektrum von Dimethyltriazaniumchlorid im Bereich 4000 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} (KBr Preßling)

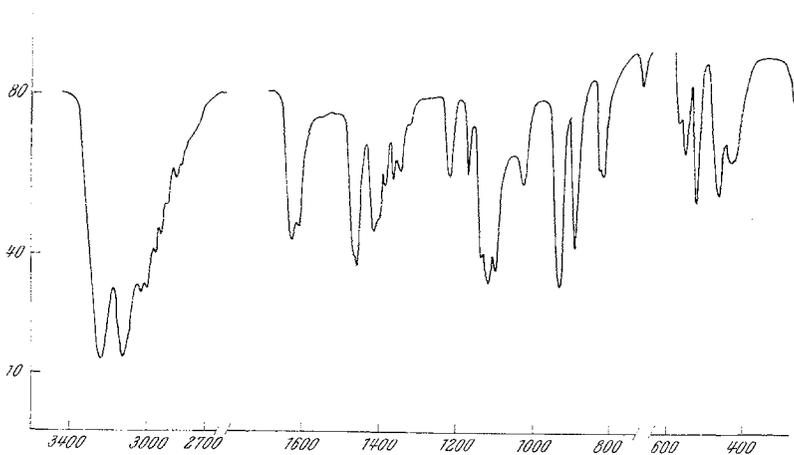


Abb. 7. IR-Spektrum von Diäthyltriazaniumchlorid im Bereich 4000 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} (KBr Preßling)

könnten nur durch Wanderung eines Protons aus Struktur 2 entstanden sein. Darüber hinaus müßte die $\equiv\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ -Gruppe im IR-Spektrum eine Bande zwischen 2500 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1} geben.

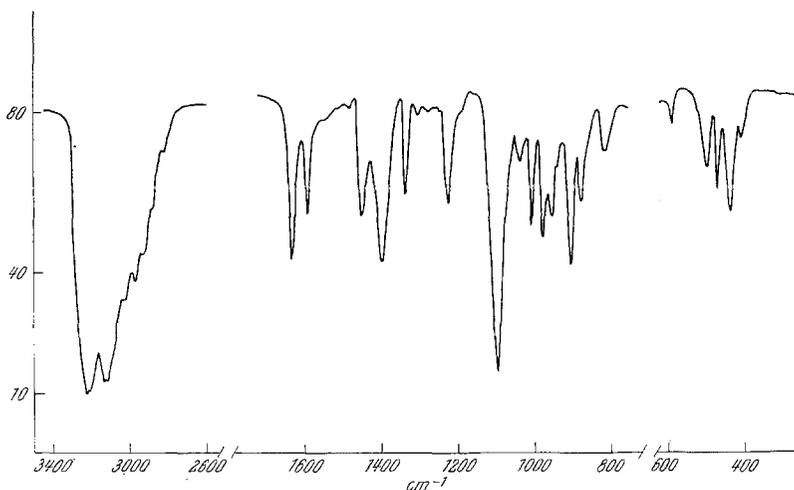


Abb. 8. IR-Spektrum von Cyclotetramethylentriazaniumchlorid im Bereich 4000 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} (KBr Preßling)

Tabelle 2. Abhängigkeit der τ -Werte von NH_2 und CH_3 von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{Cl}^-$ in $d_6\text{-DMSO}$

Molenbruch $x_{me_2N_3H_4^+Cl^-} \cdot 10^{-2}$	τ NH_2	τ CH_3
0,20	3,420	6,500
0,53	3,415	6,500
1,05	3,382	6,495
1,64	3,350	6,495
3,16	3,314	6,486
5,17	3,285	6,455
8,05	3,262	6,437
10,81	3,256	6,425
12,25	3,255	6,425

Erfolgt die Aminierung des Dialkylhydrazins am weniger basischen N-Atom (NH_2 -Gruppe), erhält man Struktur 2; erfolgt sie an der R_2N -Gruppe, Struktur 1. Da in den IR-Spektren der untersuchten Verbindungen keine $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ -Valenzschwingungen auftreten, haben die Dialkyltriazaniumchloride mit großer Wahrscheinlichkeit Struktur 1 (2,2-Dialkyltriazaniumchloride). Dies ist auch in Übereinstimmung mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen.

Experimenteller Teil

Dimethyl-, Diäthyl- und Cyclotetramethylentriazaniumchlorid wurden durch Chloraminierung der entsprechenden 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxophospholane hergestellt⁵.

Tabelle 3. Abhängigkeit der τ -Werte von NH_2 und CH_3 von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{Cl}^-$ in Wasser

Molenbruch $x_{[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{Cl}^-} \cdot 10^{-2}$	τ NH_2	τ CH_3
0,20	3,651	6,392
0,38	3,648	6,392
0,57	3,643	6,389
1,72	3,633	6,380
2,05	3,632	6,377
2,77	3,630	6,371
3,36	3,628	6,370
4,08	3,628	6,369
5,04	3,625	6,368
5,99	3,626	6,367
6,71	3,625	6,367
7,52	3,625	6,365
8,39	3,624	6,361
9,47	3,620	6,360
10,88	3,615	6,355

Tabelle 4. Abhängigkeit der τ -Werte von NH_2 , CH_2 und CH_3 von $[\text{Et}_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{Cl}^-$ in d_6 -DMSO

Molenbruch $x_{[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_4]^+\text{Cl}^-} \cdot 10^{-2}$	τ NH_2	τ CH_2	τ CH_3
0,30	3,728	6,339	8,665
0,70	3,726	6,337	8,667
0,83	3,725	6,335	8,667
1,33	3,710	6,328	8,667
1,82	3,700	6,315	8,663
2,71	3,682	6,310	8,665
3,48	3,660	6,304	8,668
4,04	3,650	6,300	8,666
4,68	3,642	6,288	8,666
6,12	3,620	6,280	8,667
6,95	3,615	6,280	8,665
8,12	3,615	6,275	8,667

2,2-Dimethyl- d_4 -triazaniumchlorid

0,1 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{NH}_2)_2]^+\text{Cl}^-$ wurden in einem 10 ml-Rundkolben mit Magnetführer an eine Vakuumapparatur angeschlossen und 5 ml trockenes

⁵ K. Utvary, Mh. Chem. **99**, 1473 (1968).

ND₃ einkondensiert. Bei — 35° und unter Rühren wurde 30 Min. ausgetauscht und dann eingedampft. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt und dann der Rückstand 12 Stdn. bei 10⁻² Torr von den letzten Gasresten befreit. Ausb.: 97% d. Th.; Schmp. 154—156° (Zers.).

C₂H₆D₄N₃Cl. Ber. N 36,35, Cl 30,70. Gef. N 36,41, Cl 30,98.

Das integrierte ¹H-NMR-Spektrum ergibt ein Verhältnis H_N:H_C = 0,21 : 6,00. Das entspricht in Übereinstimmung mit der Analyse einem 95proz. Austausch.

¹H-NMR-Spektren

Die Aufnahmen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer A 60-A (Varian) gemacht. Die Substanzen waren, wenn nicht anders angegeben, in d₆-DMSO gelöst. Als innerer Standard wurde das Na-Salz der 3-(Trimethylsilyl)propansulfonsäure verwendet (Tab. 2, 3 und 4).

IR-Spektren

Die Aufnahmen wurden mit einem Doppelgitterspektrographen (Beckman IR-11) gemacht. [(CH₃)₂N₃H₄]⁺Cl⁻, [(C₂H₅)₂N₃H₄]Cl und [(CH₂)₄N₃H₄]Cl wurden als KBr-Preßlinge, [(CH₃)₂N₃D₄]Cl als Nujolverreibung aufgenommen.

[(CH₃)₂N₃H₄]Cl: 390 (m), 435 (m), 480 (m), 505 (m), 740 (w), 860 (s), 885 (w), 930 (m), 955 (m), 1095 (vs), 1150 (m), 1230 (w), 1285 (m), 1395 (m), 1415 (m), 1455 (m), 1610 (mS), 1620 (s), 2890 (mS), 2950 (mS), 3030 (m), 3130 (ss), 3230 (vs).

[(C₂H₅)₂N₃H₄]Cl: 420 (m), 460 (m), 520 (m), 545 (m), 565 (w), 710 (w), 815 (m), 890 (s), 930 (s), 1020 (w), 1100 (s), 1151 (s), 1135 (m), 1170 (m), 1215 (m), 1345 (w), 1365 (w), 1385 (w), 1415 (m), 1455 (m), 1605 (m), 1625 (m), 2850 (mS), 2930 (mS), 2990 (mS), 3020 (s), 3130 (s), 3240 (s).

[(CH₂)₄N₃H₄]Cl: 410 (m), 445 (m), 475 (m), 505 (m), 535 (m), 600 (w), 820 (w), 885 (m), 910 (s), 965 (m), 985 (m), 1015 (m), 1045 (w), 1100 (s), 1235 (m), 1345 (w), 1405 (s), 1455 (m), 1600 (m), 1630 (s), 2880 (mS), 2970 (mS), 3020 (ss), 3120 (s), 3230 (s).

[(CH₃)₂N₃D₄]Cl: 465 (m), 490 (m), 625 (m), 735 (w), 820 (s), 830 (s), 875 (m), 915 (m), 935 (m), 1025 (w), 1100 (w), 1175 (s), 1250 (m), 1300 (w), 1390 (m), 1410 (m), 1625 (vw), 2290 (s), 2355 (m), 2430 (s), 3200 (w), 3290 (w).

Für die Förderung der Arbeit wird dem National Institute of Health (Contract Nr. CA-08263-02) und Prof. H. H. Sisler aufrichtig gedankt.