

## Dialkyltriazaniumsalze, 4. Mitt.:

Die Chloraminierung von sekundären aliphatischen Aminen

Von

K. Utvary, H. H. Sisler und P. Kitzmantel

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien und dem Department of Chemistry, University of Florida, Gainesville (Fla.)

(Eingegangen am 10. Dezember 1968)

Die Chloraminierung von sekundären aliphatischen Aminen in Gegenwart von  $\text{NH}_3$  führt zu 2,2-Dialkyltriazaniumchloriden. Auf diese Weise konnte das schon bekannte 2,2-Dimethyl- und 2,2-Diäthyltriazaniumchlorid sowie die noch unbekanntes Verbindungen  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$  und das 2-Methyl-2-benzyltriazaniumchlorid aus den entsprechenden sekundären Aminen dargestellt werden.

### *Chloramination of Secondary Aliphatic Amines*

Chloramination of secondary aliphatic amines in the presence of ammonia yields 2,2-dialkyltriazanium chlorides. The known compounds  $[\text{me}_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$  and  $[\text{et}_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$  and the hitherto undescribed triazanium chlorides  $[\text{pr}_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ ,  $[\text{bu}_2\text{N}_3\text{H}_4]^+\text{Cl}^-$ , and 2-methyl-2-benzyltriazanium chloride have been synthesized by this method.

Wie erst kürzlich mitgeteilt wurde, lassen sich Dialkyltriazaniumchloride durch Reaktion eines Gemisches von Chloramin und Ammoniak mit unsymmetrischen Dialkylhydrazinen<sup>1-3</sup> oder 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxophospholanen<sup>1, 4</sup> darstellen. Bei der Chloraminierung von 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxophospholanen mit Alkylgruppen, die länger sind als  $\text{C}_3\text{H}_7$ , nimmt nicht nur die Ausbeute an den entsprechenden Triazanium-

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

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

<sup>3</sup> H. H. Sisler und K. Utvary, Inorg. Syntheses **10**, 129 (1967).

<sup>4</sup> K. Utvary, Mh. Chem. **99**, 1473 (1968).

chloriden stark ab, sondern es treten auch Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des komplexen Reaktionsgemisches auf<sup>5</sup>.

Von den synthetischen Methoden zur Darstellung unsymmetrischer Dialkylhydrazine war die von *Sisler* und Mitarbeitern<sup>6, 7</sup> von besonderer Bedeutung. Diese Autoren erhielten bei der Chloraminierung von unverdünnten sekundären Aminen in keinem Fall Dialkyltriazaniumchloride, sondern — neben nicht umgesetztem sekundärem Amin — Aminhydrochlorid und das entsprechende unsymmetrisch substituierte Hydrazin.

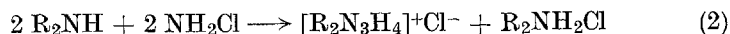
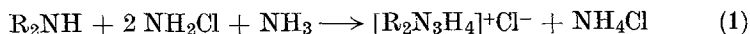
Verlängert man die Chloraminierungszeiten oder reduziert man die Aminkonzentration, werden Dialkyltriazaniumchloride in guten Ausbeuten gebildet, wie in Tab. 1 am Beispiel des Diäthylamins gezeigt wird.

Tabelle 1. Ausbeuten<sup>a</sup> an  $[(C_2H_5)_2N_3H_4]^+Cl^-$  in Abhängigkeit von der Chloraminierungszeit und der Ausgangskonzentration von  $(C_2H_5)_2NH$

$(C_2H_5)_2NH$ , g	1	Zeit [Std.] 2	3
2,5	—	62,2	—
5,0	—	50,8	—
10,0	16,8	35,0	54,3
50,0	—	7,2	—

<sup>a</sup> alle Ausb. sind auf die Menge des umgesetzten  $NH_2Cl$  bezogen.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch die beiden folgenden Gleichungen darstellen:



Unseren Untersuchungsergebnissen nach scheint am Chloramingenerator vorzüglich Reaktion (1) abzulaufen, da die festen Reaktionsprodukte in allen Fällen nur äußerst wenig  $R_2NH_2Cl$  enthielten.

In Tab. 2 sind die analytischen Daten der noch unbekanntenen 2,2-Dialkyltriazaniumchloride zusammengestellt.

Das Dibutyltriazaniumchlorid wurde als gelbliches Öl erhalten und konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Beim Stehen unter Stickstoff im Eisschrank (10 Tage) bildeten sich zwar weiße Kristalle,

<sup>5</sup> K. Utvary und P. Kitzmantel, in Vorbereitung.

<sup>6</sup> H. H. Sisler, R. W. Shellman, A. D. Kelmers und G. M. Omietanski, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3874 (1956).

<sup>7</sup> H. H. Sisler, IUPAC-Congress, München 1959, Referatenband 1, S. 56.

aber gleichzeitig trat Gasentwicklung auf und der Triazaniumgehalt der Substanz nahm von 98,2 auf 75% ab.

Über die Chloraminierung weiterer unsymmetrischer sekundärer Amine, cyclischer Amine  $[(\text{CH}_2)_n\text{NH}]$  und Amine mit der Struktur  $\text{RNH}(\text{CH}_2)_4\text{NHR}$  wird zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

### Experimenteller Teil

#### *Chloraminierung von sekundären aliphatischen Aminen. Allgemeine Arbeitsweise*

Die angegebene Menge des sek. aliphatischen Amins wird mit absol. Äther auf 100 ml verdünnt und bei Zimmertemp. mit einem Gemisch von  $\text{NH}_2\text{Cl}$  und  $\text{NH}_3^8$  umgesetzt. Hierauf wird das Reaktionsprodukt 24 Stdn. stehengelassen, dann der weiße Niederschlag durch Filtration von der Lösung getrennt. Der feste Rückstand wird mit absol. Äther mehrmals gewaschen und im Vak. getrocknet. Nach der Bestimmung des Dialkyltriazanium- und des Chlorgehaltes wird das Dialkyltriazaniumchlorid, wie bei den einzelnen Verbindungen angegeben, isoliert.

#### *Dimethyltriazaniumchlorid*

Ungefähr 5 g Dimethylamin wurden in 100 ml absol. Äther gelöst und bei ungefähr 0° 2 Stdn. chloraminiert. Der feste Rückstand wurde mit Alkohol/Aceton (1:3) extrahiert. Der Extrakt wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand nochmals aus Alkohol/Aceton (1:4) umkristallisiert.

#### *Diäthyltriazaniumchlorid*

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , eingesetzt [g]	Dauer der Chloraminierung [Stdn.]	$\text{NH}_2\text{Cl}$ , verbraucht [g]	Ausbeute* in %
2,5	2,0	0,998	62,2
5,0	2,0	0,977	50,8
10,0	1,0	0,627	16,8
10,0	2,0	1,220	35,0
10,0	3,0	1,730	54,3
50,0	2,0	1,400	7,2

\* bez. auf umgesetztes  $\text{NH}_2\text{Cl}$ .

Die einzelnen Ansätze wurden, wie bei  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$  angegeben, aufgearbeitet.

#### *Dipropyltriazaniumchlorid*

5 g Amin wurden 2 Stdn. chloraminiert. Der feste Rückstand wurde mit Alkohol/Aceton (1:3) extrahiert, der Extrakt eingedampft, der Rückstand mit Aceton aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat erhält man nach Zu-

<sup>8</sup> H. H. Sisler und G. Omiatanski, Inorg. Syntheses 5, 91 (1957).

satz von Äther farblose Kristalle. Ausb.: 62,4% (bez. auf umgesetztes  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ); Schmp.: 91—93° (u. Zers.).

Tabelle 2. Schmelzpunkte und analytische Daten für  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$

Verbindung	Schmp., [°C]	C		H		Cl		Triazanium- gehalt
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
$[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$	91—93	42,97	42,73	10,82	10,91	21,15	21,50	100,0
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$	—	49,09	49,00	11,33	10,81	18,12	17,85	98,2
$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{N}_3\text{H}_4]\text{Cl}$	117—119	50,38	50,27	8,99	9,05	18,59	18,12	100,0

#### *Dibutyltriazaniumchlorid*

10 g Amin wurden 2 Stdn. chloraminiert. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde, wie beim Dipropyltriazaniumchlorid angegeben, aufgearbeitet. Gelbliches Öl, Ausb.: 63% (bez. auf das umgesetzte  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ).

#### *Methyl-benzyltriazaniumchlorid*

10 g Amin wurden 2 Stdn. chloraminiert. Aufarbeitung wie bei Dipropyltriazaniumchlorid. Ausb.: 48,2% (bez. auf das umgesetzte  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ); Schmp.: 117—119° (u. Zers.).

Für die finanzielle Unterstützung eines Teiles dieser Arbeit wird der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unser Dank ausgesprochen.