

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 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 Dialkylhydrazinen¹⁻³ oder 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxophospholanen^{1, 4} darstellen. Bei der Chloraminierung von 2-Dialkylamino-1,3,2-dioxophospholanen mit Alkylgruppen, die länger sind als C_3H_7 , nimmt nicht nur die Ausbeute an den entsprechenden Triazanium-

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 H. H. Sisler und K. Utvary, Inorg. Syntheses **10**, 129 (1967).

⁴ K. Utvary. Mh. Chem. **99**, 1473 (1968).

chloriden stark ab, sondern es treten auch Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des komplexen Reaktionsgemisches auf⁵.

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

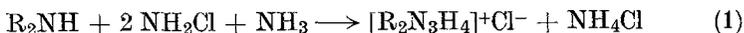
Verlängert man die Chloraminierungszeiten oder reduziert man die Aminkonzentration, werden Dialkyltriaaniumchloride in guten Ausbeuten gebildet, wie in Tab. 1 am Beispiel des Diäthylamins gezeigt wird.

Tabelle 1. Ausbeuten^a 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	—

^a 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-Dialkyltriaaniumchloride zusammengestellt.

Das Dibutyltriaaniumchlorid 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,

⁵ K. Utvary und P. Kitzmantel, in Vorbereitung.

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

⁷ 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 NH_2Cl und 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.]	NH_2Cl , 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 NH_2Cl .

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-

⁸ H. H. Sisler und G. Omiotanski, Inorg. Syntheses 5, 91 (1957).

satz von Äther farblose Kristalle. Ausb.: 62,4% (bez. auf umgesetztes NH_2Cl); 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 NH_2Cl).

Methyl-benzyltriazaniumchlorid

10 g Amin wurden 2 Stdn. chloraminiert. Aufarbeitung wie bei Dipropyltriazaniumchlorid. Ausb.: 48,2% (bez. auf das umgesetzte NH_2Cl); Schmp.: 117—119° (u. Zers.).

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