

Die Reaktion von Tetramethyltetrazen mit Chloramin

Kurze Mitteilung

Reaction of Tetramethyl-2-tetrazene with Chloramine

Von

K. Utvary und G. Vitovec

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

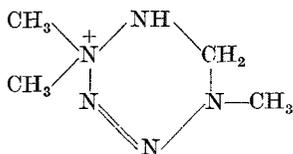
(Eingegangen am 3. Dezember 1970)

Bei der Chloraminierung von 2,2-Dimethylhydrazin entsteht neben 2,2-Dimethyltriazaniumchlorid¹ auch Tetramethyl-2-tetrazen (*TMT*). Dabei zeigte sich, daß die Ausbeute an *TMT* davon abhängt, ob die Reaktion in An- oder Abwesenheit von Ammoniak durchgeführt wird².

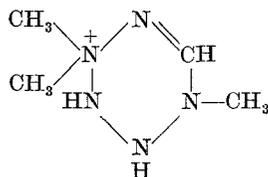
Um zu prüfen, inwieweit bereits gebildetes *TMT* mit Chloramin reagiert, wurde reines *TMT* mit NH_3 -freiem NH_2Cl umgesetzt³. Neben Ammoniumchlorid, etwas Dimethylammoniumchlorid und einem sehr zersetzlichen Öl konnte eine kristalline Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_5\text{Cl}$ isoliert werden.

Setzt man diese Verbindung mit dem Silbersalz der p-Toluolsulfonsäure um, so läßt sich das Chlor quantitativ gegen das p-Toluolsulfonat-anion austauschen, so daß wohl eine ionische Struktur $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_5)^+\text{Cl}^-$ angenommen werden muß. Im Massenspektrum findet man den höchsten Peak bei m/e 129, entsprechend der Massenzahl des Kations nach dem Verlust eines Wasserstoffatoms.

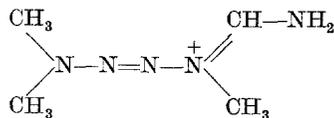
Von den drei denkbaren Strukturen für das Kation



1



2



3

¹ K. Utvary und H. H. Sisler, Inorg. Chem. 7, 698 (1968).

² H. H. Sisler, R. H. Kren und K. Utvary, Inorg. Chem. 8, 2007 (1969).

³ Über die Reaktion von *TMT* mit einem Gemisch von NH_2Cl und NH_3 soll gesondert berichtet werden.

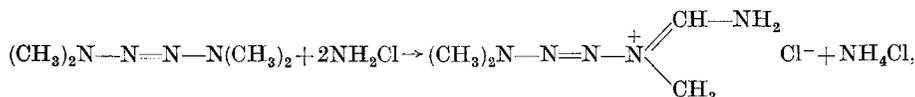
lassen sich die Strukturen **1** und **2** auf Grund des IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ausschließen. Banden starker bzw. mittlerer Intensität bei 3220 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} (NH_2 -Valenz- bzw. -Deformationsschwingungen) und eine sehr intensive Bande bei 1700 cm^{-1} ($\text{>N}^+=\text{C}<$) sind nur mit der Struktur des 1.1.4-Trimethyl-4-(aminomethylen)-2-tetrazenium-Ions vereinbar.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden folgende Signale gefunden:

τ	Zuordnung
6.72	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ (a)
6.67	$-\text{NH}_2$ (b)
6.56	CH_3-N^+ (c)
1.50	$\text{>N}^+=\text{CH}-$ (d)

Die Integration ergibt für die Signale a, c und d ein Verhältnis von 6:3:1. Beim Austausch mit D_2O verschwindet das Signal (b) bei $\tau = 6.67$.

Die Verbindung **3** ist zweifellos durch eine Seitenkettenoxidation von *TMT* entstanden:



wobei die viergliedrige Stickstoffkette des Tetrazens erhalten bleibt.

Dies steht in Einklang mit den Ergebnissen von *Thun* und *McBride*, die bei der Oxidation von *TMT* mit Permanganat⁴ und Tetranitromethan⁵ 1.1.4-Trimethyl-4-formyl-2-tetrazen bzw. 1.1.4-Trimethyl-4-(β,β -dinitrovinyl)-2-tetrazen erhielten.

Experimenteller Teil

Tetramethyl-2-tetrazen wurde durch Oxidation von 1.1-Dimethylhydrazin mit HgO dargestellt⁶.

*Chloramin*⁷ wurde in Äther gelöst (~ 0.7 molar), die Lösung 12 Stdn. sich selbst überlassen und dann durch Abdampfen des Äthers auf das halbe Volumen gebracht. Nach dieser Behandlung ist die Lösung praktisch frei von NH_3 (keine Blaufärbung von wasserfr. CuSO_4). Vor jeder Reaktion wurde der Gehalt der Lösung an NH_2Cl iodometrisch bestimmt.

⁴ *W. E. Thun* und *W. R. McBride*, *J. Organic. Chem.* **34**, 2997 (1969).

⁵ *W. E. Thun*, *D. W. Moore* und *W. R. McBride*, l. c. **31**, 923 (1966).

⁶ *E. Renouf*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **13**, 2173 (1880).

⁷ *H. H. Sisler*, *F. Neth*, *R. Drago* und *D. Yaney*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3906 (1954).

1.1.4-Trimethyl-4-(aminomethylen)-2-tetrazeniumchlorid

5.8 g Tetramethyl-2-tetrazen (0.05 Mole) werden mit 0.25 Molen NH_3 -freier Chloraminlösung versetzt und das Reaktionsgemisch bei Zimmertemp. gerührt. Nach einiger Zeit bildet sich etwas Niederschlag und die Lösung färbt sich gelb. Je nach Temperatur und der Konzentration setzt dann plötzlich heftige Reaktion ein und der Äther kommt zum Sieden. Gleichzeitig bildet sich ein meist gelb gefärbter Niederschlag. Danach läßt sich in der Lösung kein NH_2Cl mehr nachweisen. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet (13.9 g). Dieses Produkt wird mit je 200 ml Alkohol—Aceton (1:3) heiß extrahiert. Der Rückstand (11.4 g) besteht aus reinem NH_4Cl . Die vereinigten Extrakte werden auf 70 ml eingeeengt und im Eisschrank zur Kristallisation gebracht. Der Niederschlag wird abfiltriert; hellgelbe Nadeln (aus Äthanol). Ausb. 1.60 g, Schmp. 189—190° (Zers.).

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_5\text{Cl}$. Ber. C 29.00, H 7.24, N 42.30, Cl 21.45.
Gef. C 28.97, H 7.28, N 42.14, Cl 21.30.

1.1.4-Trimethyl-4-(aminomethylen)-2-tetrazenium-p-toluolsulfonat

1 g des Hydrochlorids werden in Äthanol mit der ber. Menge Ag-Toluolsulfonat gekocht. Das gebildete AgCl wird abfiltriert, die Lösung mit Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und in der Kälte kristallisieren lassen. Ausb. quantitativ, Schmp. 84.5—85.5°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_5\text{S}$. Ber. C 43.80, H 6.36, N 23.27, S 10.63.
Gef. C 43.66, H 6.26, N 23.12, S 10.42.

IR-Spektrum (Doppelgitterspektrograph Perkin-Elmer 457); 2 mg Substanz ad 200 mg KBr (cm^{-1}): 3220 sst, 3020 sst, 2960 sst, 1700 sst, 1610 st, 1490 st, 1400 sst, 1390 sst, 1130 st, 1102 st, 1040 st, 905 s, 830 s, 800 m, 755 m, 730 st, 640 m, 545 st.

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.

$^1\text{H-NMR}$: Varian A-60 A bei 60 MHz, in $d_6\text{-DMSO}$ (TMS als interner Standard). Für die Austauschversuche wurde eine zum Austausch genügende Menge D_2O hinzugefügt.

Massenspektren: Die Massenspektren wurden mit einem doppelt fokussierenden Spektrographen (Varian Mat SM 1 B) bei 70 eV durchgeführt. m/e (rel. Int. %): 130 (8), 129 (100), 102 (17), 85 (24), 72 (19), 59 (20), 58 (7), 36 (3).