

Die Umsetzung von 1,1-Dimethylhydrazin mit Dimethylchloramin

Von

K. Utvary, G. Vitovec, R. Kren und H. H. Sisler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien
und dem Dept. Chemistry, University of Florida, Gainesville, Fla., USA

Mit 1 Abbildung

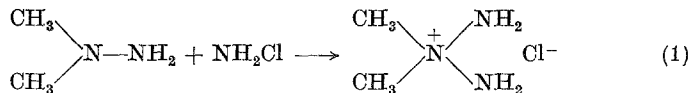
(Eingegangen am 3. Juni 1971)

Reaction of 1,1-Dimethylhydrazine and Dimethylchloramine

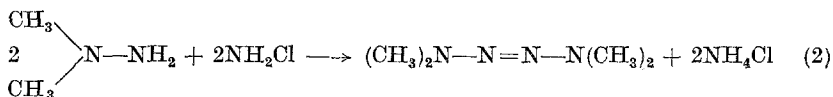
This reaction does not yield 1.1.2.2-tetramethyltriazanium chloride. As reaction products were identified: tetramethyltetrazene (*TMT*), dimethylamine, dimethylamine hydrochloride, methane, nitrogen, formaldehyde-dimethylhydrazone and 3.3-dimethyl-1-triazene. A tentative reaction mechanism is given.

Bei der Reaktion von 1,1-Dimethylhydrazin mit Dimethylchloramin wird nicht das erwartete 1,1,2,2-Tetramethyltriazaniumchlorid gebildet. Als Reaktionsprodukte konnten Tetramethyltetrazen (*TMT*), Dimethylamin, Dimethylaminhydrochlorid, Methan, Stickstoff, Formaldehyd-dimethylhydrazone und 3,3-Dimethyl-1-triazen identifiziert werden. Der wahrscheinliche Reaktionsverlauf wird diskutiert.

Wie schon früher berichtet wurde, ergibt die Chloraminierung von unsymmetrischen Dimethylhydrazin 2,2-Dimethyltriazaniumchlorid¹

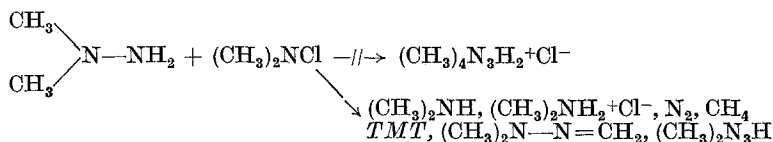


und Tetramethyltetrazen²,

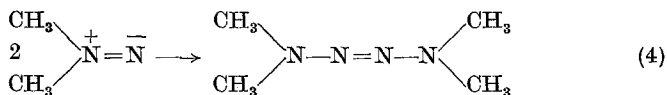
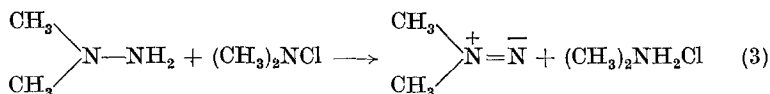


wobei als Zwischenprodukt der Tetrazenbildung die Bildung von Dimethylaminonitren angenommen werden kann.

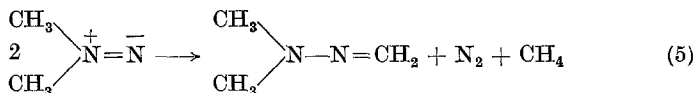
Ersetzt man in Reaktion (1) das Chloramin durch Dimethylchloramin, so erhält man nicht Tetramethyltriazaniumchlorid, sondern nach:



Die Bildung von *TMT* und Dimethylaminhydrochlorid läßt sich aus Gl. (2) zwanglos erklären:



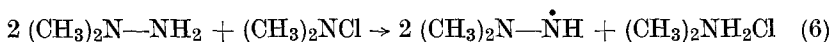
Das Dimethylaminonitren kann allerdings nicht nur sich dimerisieren, sondern — wie auch in anderen Reaktionen, bei denen es als Zwischenprodukt festgestellt wurde³ — nach



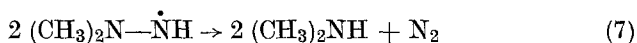
in Formaldehyd-dimethylhydrazon, Stickstoff und Methan zerfallen.

Es konnte festgestellt werden, daß bei der bekannten Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ mit HgO^4 nicht nur *TMT* erhalten wird, sondern in der Gasphase neben N_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ auch CH_4 auftritt und neben *TMT* auch $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2^5$ gebildet wird.

Wenn das Dimethylchloramin vom 1,1-Dimethylhydrazin nur einen Wasserstoff abstrahiert



können die entstehenden Radikale entweder nach



oder nach



reagieren.

Die Existenz der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}$ läßt sich nur massenspektroskopisch nachweisen und es kommt ihr möglicherweise die Struktur eines Dimethyltriazens (3,3- oder 1,3-) zu. Der im Massenspektrum (Abb. 1) bei m/e 73 auftretende intensive Peak kann die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{CH}_3$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}$ haben. Peak matching ergibt eindeutig (Tab. 1), daß es sich um $(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{H}$ handelt.

Darüber hinaus wurde festgestellt, daß m/e 73 weder im Spektrum von *TMT*, noch von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NHCH}_3$ auftritt.

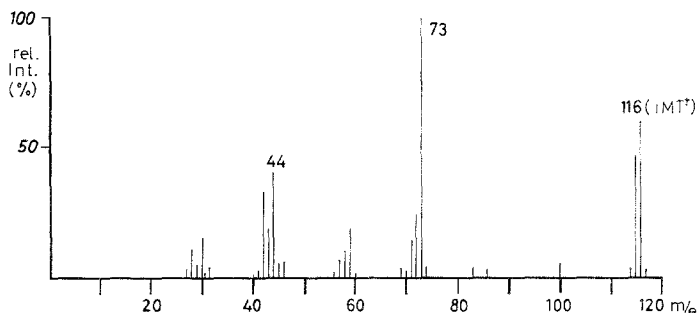


Abb. 1. Massenspektrum des vom $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$ befreiten Destillationsrückstandes

Tabelle 1. Peak-Matching im Bereich m/e 71 bis 73

m/e		Zuordnung
gef.	ber.	
71,06091	71,06092	$(\text{me}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH})^\dagger$
72,06791	72,06875	$(\text{me}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2)^\dagger$
73,07282	73,07210	$(^{13}\text{C} \text{ zu } \text{me}_2\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2)$
73,06488	73,07658	$\text{me}_2\text{N}-\text{Nme}^\dagger$
	73,06399	$\text{me}_2\text{N}-\text{N}=\text{NH}^\dagger$

Experimenteller Teil

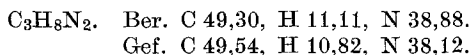
Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$ mit unsymm. Dimethylhydrazin

Zu einem Gemisch von 1 Mol Dimethylchloramin und 800 ml Äther werden unter Rühren langsam 1,2 Mole N,N-Dimethylhydrazin zugegropft. Es bildet sich sofort ein weißer kristalliner Niederschlag. Allmählich beginnt der Äther unter gleichzeitiger Gasentwicklung zu sieden. Nach beendeter Zugabe wird noch einige Stunden bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung weist dann keine oxidierende Eigenschaft gegenüber saurer Jodidlösung mehr auf. Das gebildete Dimethylaminhydrochlorid wird abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vak. getrocknet; Ausb. 80,8 g (99% d. Th., bez. auf Dimethylchloramin).

$\text{C}_2\text{H}_8\text{NCl}$. Ber. Cl 43,52. Gef. Cl 43,48.

Die verbleibende tief gelb gefärbte Ätherlösung wird mit Hilfe einer 1 m langen Füllkörperkolonne bei einem Rücklaufverhältnis von etwa 30 : 1 rektifiziert.

Nach dem Lösungsmittel destilliert zwischen 68 und 72° C das Formaldehyddimethylhydrazin; Ausb. 21,6 g (27,5% d. Th., bez. auf eingesetztes Dimethylhydrazin).



Eine zweite Fraktion wird durch Destillation des Rückstands über eine *Vigreux*-Kolonne im Vak. erhalten. Zwischen 38 und 40° destilliert bei 30 Torr eine intensiv gelbe Flüssigkeit über, die der Hauptmenge nach aus *TMT* besteht; Ausb. 13,0 g (93% d. Th., bez. auf eingesetztes Dimethylhydrazin).

Das bei der Reaktion gebildete Gas wird durch zwei mit *N*-HCl gefüllte Waschflaschen geleitet, welchen noch eine Kühlfalle (— 50° C) nachgeschaltet ist. Das so gereinigte Gas wird volumetrisch bestimmt.

Das in der Säure absorbierte Dimethylamin wurde titrimetrisch bestimmt. Pro Mol Dimethylhydrazin bilden sich ungefähr 0,20 Mole Dimethylamin. Das Volumen des Gasgemisches ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$) betrug ungefähr 12 l. Auf Grund der Gasdichte beträgt das Verhältnis $\text{N}_2 : \text{CH}_4 = 3 : 2$.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrographen (Varian MAT S M 1B) bei 70 eV durchgeführt.

m/e (Rel. Int., %): 27 (3,1), 28 (10,7), 29 (4,5), 30 (15,5), 31 (1,8), 32 (3,9), 40 (1,1), 41 (2,3), 42 (33,7), 43 (18,9), 44 (40,4), 45 (5,5), 46 (6,0), 56 (2,2), 57 (7,6), 58 (10,5), 59 (19,0), 60 (1,2), 69 (3,4), 70 (2,7), 71 (14,5), 72 (24,8), 73 (100), 74 (4,4), 83 (3,7), 86 (3,1), 100 (5,2), 114 (3,7), 115 (47,2), 116 (60,0), 117 (3,0).

Literatur

- ¹ K. Utvary und H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **7**, 698 (1968).
- ² H. H. Sisler, R. M. Kren und K. Utvary, *Inorg. Chem.* **8**, 2007 (1969).
- ³ K. Utvary und P. Kitzmantel, in Vorbereitung.
- ⁴ E. Renouf, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **13**, 2173 (1880).
- ⁵ P. Kitzmantel, persönl. Mitteilung.