Beiträge zur Chemie des Hydrazins und seiner Derivate, XLI¹

Zur Darstellung von Triazanium-Salzen durch Aminierung von Alkylhydrazinen mit Hydroxylamido-O-schwefelsäure

Contributions to the Chemistry of Hydrazine and its Derivatives, XLI¹

Preparation of Triazanium Salts by Amination of Alkylhydrazines with Hydroxylamido-O-sulfuric Acid

KARL-HEINZ LINKE und RALF TURLEY

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **28b**, 781–785 [1973]; eingegangen am 21. Mai 1973)

N,N-diaminopiperidinium sulfate, N,N-diamino- α -pipecolinium sulfate, hydroxylamido-O-sulfuric acid, triazanium salts

Good yields of 2,2-dialkyltriazanium sulfates were obtained by reaction of hydroxylamido-O-sulfuric acid or its sodium salt with 1,1-dialkylhydrazines. Thus N,N-diaminopiperidinium sulfate and N,N-diamino- α -pipecolinium sulfate could be prepared for the first time. Reaction of these compounds with various barium salts in aqueous solution led to the corresponding triazanium salts due to precipitation of barium sulfate. The structure of these substances were verified by NMR and IR spectroscopic data and elementary analysis. Analogous syntheses of triazanium salts from mono-, 1,2-di-, tri- and tetramethylhydrazine were not successful.

Während sich Chloramin in einer Reihe von Arbeiten als brauchbares Reagenz zur Aminierung von 1.1-Dialkylhydrazinen erwiesen hat²⁻⁴, war über die Verwendbarkeit von Hydroxylamido-O-schwefelsäure, $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ (**1**), bzw. deren Natriumsalz (**1a**) zur Darstellung stabiler Triazaniumderivate aus den entsprechenden Hydrazinen bisher kaum etwas bekannt. Dies ist um so erstaunlicher, da **1** gegenüber Chloramin den Vorzug einer wesentlich besseren Handhabung bietet und außerdem schon seit längerer Zeit als bequemes Aminierungsmittel zur Darstellung 1.1-disubstituierter Hydrazine aus den entsprechenden Aminen breite Anwendung findet⁵⁻¹¹.

Der erste Hinweis auf eine erfolgreiche Aminierung eines Hydrazins mit **1** wurde 1962 von Gösl¹² gegeben. Danach sollte aus 1.1-Dimethylhydrazin und **1** 2.2-Dimethyltriazaniumsulfat entstanden

sein. Die von Gösl isolierte Substanz erwies sich nach unseren Untersuchungen jedoch als ein Gemisch aus 2.2-Dimethyltriazaniumsulfat und 1.1-Dimethylhydraziniumsulfat¹³. Durch erschöpfende Aminierung von N,N'-Diamonipiperazin mit **1a** gelang uns die erstmalige Darstellung von N,N,N',N'-Tetraaminopiperaziniumsulfat, dem ersten Vertreter der Bis-Triazanium-Verbindungen¹⁴. Diese durch organische Reste substituierten Triazaniumsalze weisen gegenüber den Onium-Salzen des unsubstituierten Triazans $\text{N}_3\text{H}_6\text{X}$ ¹⁵ eine relativ hohe Stabilität auf.

In Ergänzung dieser Arbeiten und zur Klärung der Frage, ob sich **1a**, das gegenüber der freien Säure **1** bei sonst entsprechendem Reaktionsverhalten den Vorteil des geringeren Hydrazinverbrauchs aufweist¹³, als generelles Aminierungsmittel zur Darstellung beliebig alkylsubstituierter Triazaniumverbindungen verwenden läßt, setzten wir eine Reihe weiterer verschiedenartig substituierter Alkylhydrazine mit **1a** um.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K.-H. LINKE, Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-5000 Köln 1, Zulpicher Straße 47.

1. Darstellung von N,N-Diaminopiperidinium-Salzen

Bei der Aminierung von N-Aminopiperidin mit **1a** ließ sich nach geeigneter Aufarbeitung des Reaktionsgemisches N,N-Diaminopiperidiniumsulfat (**2**) als farblose, kristalline, stark oxydierend wirkende Substanz isolieren:

Durch Umsetzung von **2** mit verschiedenen Bariumsalzen in wäßriger Lösung konnten unter Ausfällung von Bariumsulfat quantitativ die entsprechenden N,N-Diaminopiperidinium-Salze als farblose, kristalline Verbindungen erhalten werden. In einer willkürlichen Auswahl wurden das N,N-Diaminopiperidinium-chlorid (**3**), -azid (**4**), -bromid (**5**), -nitrat (**6**) und -perchlorat (**7**) dargestellt. Die N,N-Diaminopiperidinium-salze sind mäßig stabil. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich nach wenigen Wochen unter Gelbfärbung. Im Kühlschrank hingegen ist ihre Haltbarkeit praktisch unbegrenzt. Die Zersetzungspunkte der Verbindungen wurden wie folgt bestimmt: **2** 132 °C, **3** 135 °C, **4** 124 °C, **5** 126 °C, **6** 123 °C, **7** 125 °C. Die Zersetzung von **2**, **3**, **5** und **7** erfolgt unter allmählicher Gelbfärbung nach Erreichen der angegebenen Temperatur, während **4** und **6** einen scharfen Zersetzungspunkt aufweisen, wobei starkes Aufschäumen zu beobachten ist.

Zur Aufklärung der Konstitution des N,N-Diaminopiperidinium-kations dienten ¹H-NMR- sowie IR-spektroskopische Untersuchungen.

¹H-NMR-Spektrum von **6** bei Raumtemperatur: Da **6** in d₆-Dimethylsulfoxid ausreichend löslich ist, wurde das Spektrum dieser Verbindung aufgenommen (Abb. 1). Die beobachteten Signale konnten eindeutig zugeordnet werden. Für die NH₂-Protonen (a) wird ein einziges Signal bei δ = 6,11 ppm gefunden. Die dem zentralen Stickstoffatom benachbarten Methylenprotonen (b) ergeben bei δ = 3,58 ppm eine Absorption, die in erster Näherung als ein Triplett mit der erwarteten Kopplungskonstanten angesehen werden kann. Die Protonen der drei restlichen Methylengruppen (c und d) ergeben zwei Multipletts bei δ = 1,8 ppm (c) bzw. δ = 1,6 ppm (d). Das Signal bei δ = 2,53 ppm rührt von nicht deuteriertem Lösungsmittel her. Auch das Integrationsverhältnis a : b : c : d =

Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von N,N-Diaminopiperidiniumnitrat (**6**) (d₆-Dimethylsulfoxid; Na-Salz der 3-(Trimethylsilyl)propansulfonsäure als innerer Standard).

4 : 4 : 4 : 2 stimmt mit der in Abb. 1 für das N,N-Diaminopiperidinium-kation angeführten Strukturformel überein.

¹H-NMR-Spektrum von **6** bei tiefen Temperaturen: Um Aussagen hinsichtlich des Ringgerüsts und einer axialen bzw. äquatorialen Anordnung der NH₂-Gruppen zu erhalten, wurde das Spektrum von **6** auch bei tiefen Temperaturen aufgenommen. Als Lösungsmittel diente hier d₄-Methanol, um die Untersuchung bei ausreichend tiefen Temperaturen durchführen zu können. Es zeigte sich allerdings, daß beim Lösen der Substanz ein schneller Austausch der NH₂-Protonen von **6** mit den Deuteronen des Lösungsmittels stattfindet* und in dem oben angegebenen Bereich der NH₂-Protonen dann nur ein einziges temperaturabhängiges Signal auftritt, das dem Proton des gebildeten CD₃OH zuzuordnen ist. Die Signale der Protonen des Ringgerüsts hingegen zeigen die erwarteten Veränderungen. Bei Abkühlung der Probe tritt zunächst eine Verbreiterung der Signale auf, die bei etwa -60 °C ihr Maximum erreicht. Bei weiterer Temperaturerniedrigung kann eine erneut beginnende Aufspaltung beobachtet werden. Der festgestellte Koaleszenzpunkt liegt damit größenordnungsmäßig bei dem von Cyclohexanderivaten. Das bedeutet, daß das N,N-Diaminopiperidinium-kation einen

* Der Beweis dafür erfolgte IR-spektroskopisch. Die untersuchte Verbindung wurde durch Ausfällen mit absol. Äther aus der Probe zurückgewonnen und aus CD₃OD umkristallisiert. Nach Aufnahme des IR-Spektrums der Substanz zeigte sich, daß alle Banden, denen NH-Schwingungen zugrunde liegen, verschwunden sind. Statt dessen erscheinen neue, nach höheren Wellenzahlen verschobene Absorptionsbanden, die auf die entsprechenden ND-Schwingungen zurückzuführen sind.

nahezu spannungsfreien Ring darstellt, bei dem jeweils eine NH₂-Gruppe axial bzw. äquatorial angeordnet ist.

IR-Spektren von N,N-Diaminopiperidinium-salzen: charakteristische Absorptionsbanden der N,N-Diaminopiperidinium-salze 2–7 sind in Tab. I zu-

Tab. I. Charakteristische IR-Banden des Triazanium-kations in den Verbindungen 2–9 (cm⁻¹, KBr-Preßling).

	ν_{asNH_2}	ν_{sNH_2}	δNH_2	δCH_2	γNH_2	νNN	δNNH_2^b
2	3240	3120	1660	1475	...	955	705
				1465			
			1620	1455		925	
3	3220	3120		1441	1138		705
				1490		939	
				1472			
4	3250	3120	1622	1455	1098	920	—
				1440			
				1480		949	
5	3260	3120		1460	1120	916	695
				1442		932	
				1430			
6	3220	3010	1612	1470	1080	910	700
				1456			
				1432			
7	3320	3180		1482	...	946	705
				1460			
				1448		916	
8	3280	3120	1645	1432	...	946	—
				1487			
				1452		914	
9	3245	3140		1668	...	954	681
				1472		929	
				1455		916	
9	3230	3150		1441	1130	936	—
				1473			
				1458		924	
9	3060	1617		1440			

^a Verdeckt durch die Absorptionen des entsprechenden Anions.

^b Banden schwächerer Intensität.

sammengefaßt. Die Spektren der Verbindungen zeigen sehr große Ähnlichkeit mit denen anderer bereits bekannter Triazaniumsalze^{13,14,16}, so daß die Zuordnung der Banden in beschriebener Weise getroffen werden konnte.

2. Darstellung von N,N-Diamino- α -pipecolinium-Salzen

Als Beispiel für die Aminierung eines 1,1-Dialkylhydrazins mit ungleichen Alkylresten wurde N-Amino- α -pipecolin mit 1a umgesetzt. Die Reaktion

führte erwartungsgemäß zum N,N-Diamino- α -pipecolinium-sulfat (8):

Da 8 häufig als sehr schwer zur Kristallisation zu bringendes Öl ausfällt, und N,N-Diamino- α -pipecolinium-chlorid (9) ein besseres Kristallisationsvermögen als 8 besitzt, erwies es sich als zweckmäßig, die Umsetzung in Gegenwart von überschüssigem Bariumchlorid vorzunehmen, um anstelle von 8 sofort 9 zu isolieren. 8 und 9 stellen farblose, kristalline Verbindungen mit starker Oxydationswirkung dar. Sie weisen eine ähnlichmäßige Stabilität wie die Verbindungen 2–7 auf und zersetzen sich bei Temperaturen oberhalb 125 °C (8) bzw. 135 °C (9). Der Strukturbeweis für das N,N-Diamino- α -pipecolinium-kation erfolgte auch hier über seine ¹H-NMR- und IR-Spektren.

¹H-NMR-Spektrum von 9: Das Spektrum (Abb. 2) wurde in d₆-Dimethylsulfoxid aufgenommen. Infolge des asymmetrischen Aufbaus des Triazanium-kations durch die α -Methylgruppe treten für die NH₂-Protonen zwei Signale bei δ = 6,05 ppm (a) und δ = 6,52 ppm (b) auf. Das Multiplett bei δ = 3,9 ppm entsteht durch Überlagerung der Signale für die dem zentralen Stickstoffatom benachbarten Protonen bei d (Triplett) und e (Quartett). Die Absorption für die α -Methylgruppe (c) befindet sich bei δ = 1,39 ppm und liegt erwartungsgemäß als Dublett vor. Die restlichen Methylenprotonen erscheinen als Multiplett bei δ = 1,8 ppm (f, g) und δ = 1,7 ppm (h). Integrationsverhältnis a : b : (d + e) : (f + g + h) : c = 2 : 2 : 3 :

Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von N,N-Diamino- α -pipecoliniumchlorid (9) (d₆-Dimethylsulfoxid; Na-Salz der 3-(Trimethylsilyl)propansulfonsäure als innerer Standard).

6 : 3. Das Signal bei $\delta = 2,53$ ppm stammt von un-deutertem Lösungsmittel.

IR-Spektren von N,N-Diamino- α -pipecolinium-salzen: Die IR-Spektren von 8 und 9 weisen große Ähnlichkeiten mit denen von 2-7 auf, wenn von den Absorptionen, die durch die zusätzliche Methylgruppe entstanden sind, abgesehen wird. Ihre charakteristischen Banden sind Tab. I zu entnehmen.

3. Umsetzung von Mono-, 1,2-Di-, Tri- und Tetramethylhydrazin sowie 1,1-Piperyl-2-methylhydrazin mit dem Natriumsalz der Hydroxylamido-O-schwefelsäure

Nach den unter 1. und 2. geschilderten Ergebnissen lag die Vermutung nahe, daß auch die Aminierung von Trimethylhydrazin mit einer äquimolaren Menge an **1a** in ähnlicher Weise verläuft und zum 1,2,2-Trimethyltriazanium-sulfat führt. Es zeigte sich jedoch, daß das bei dieser Umsetzung in etwa 20-proz. Ausbeute erhältliche Triazaniumderivat mit dem 2,2-Dimethyltriazanium-sulfat identisch war, welches auch durch Aminierung von 1,1-Dimethylhydrazin mit **1a** zugänglich ist¹³. Der Identitätsbeweis erfolgte durch quantitative Elementaranalyse und Vergleich der Zersetzungspunkte und IR-Spektren beider Substanzen. Die Umsetzung von 1,1-Piperyl-2-methylhydrazin mit **1a** führte in ähnlicher Weise nicht zum 1-Methyl-2,2-piperyltriazanium-sulfat, sondern zu der unter 1. beschriebenen Verbindung **2**, wie durch ¹H-NMR- sowie IR-Spektren nachgewiesen werden konnte.

Bei der Reaktion von Tetramethylhydrazin mit einer äquimolaren Menge **1a** konnten wir kein Triazaniumderivat erhalten. Erst bei größerem Überschuß des Aminierungsmittels (> 2 : 1) wurde in geringer Ausbeute 2,2-Dimethyltriazaniumsulfat gebildet.

Monomethylhydrazin reagierte mit **1a** sehr heftig unter Stickstoffentwicklung. Nach beendeter Umsetzung konnten wir keinen Hinweis für das Vorliegen eines Triazaniumderivates erkennen. Auch aus symmetrischem Dimethylhydrazin und **1a** konnte kein stabiles Triazaniumderivat erhalten werden.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die genannten Ergebnisse zeigen, daß die Darstellung von 2,2-Dialkyltriazanium-salzen durch

Aminierung von 1,1-Dialkylhydrazinen mit **1a** sehr glatt verläuft. Zwar stellen beide Stickstoffatome der eingesetzten Hydrazine mögliche nukleophile Zentren dar, doch ist die Basizität und somit auch die Nukleophilie des zweifach alkylsubstituierten Stickstoffatoms erheblich größer als die des unsubstituierten, was einen gezielten Angriff des Aminierungsreagenzes gestattet. Anders liegen die Verhältnisse bei tri- oder tetraalkylsubstituierten Hydrazinen. Bei diesen Verbindungen ist die Basizität beider Stickstoffatome nahezu bzw. völlig gleich. Dies bedeutet, daß sich die beiden nukleophilen Zentren des Moleküls gleichermaßen für eine Aminierung anbieten und so möglicherweise instabile Tri- oder Tetraalkyltriazanium-salze gebildet werden. Diese könnten dann unter Spaltung der ursprünglichen N-N-Bindung u. a. zu 1,1-Dialkylhydrazin abgebaut werden, welches dann seinerseits wieder in einer Folge-reaktion mit überschüssigem **1a** zu dem beobachteten 2,2-Dialkyltriazaniumderivat führt. Die Beobachtung, daß bei der Reaktion von Trimethylhydrazin mit **1a** bereits bei äquimolarem Umsatz 2,2-Dimethyltriazaniumsulfat erhalten wird, läßt darauf schließen, daß die N-N-Bindung hierbei schneller gespalten wird als bei der Aminierung des Tetramethylhydrazins. Eine genauere Untersuchung der Reaktionsmechanismen steht noch aus.

Aus Mono- und 1,2-Dimethylhydrazin, Beispiele für Hydrazine ohne zweifach alkylsubstituiertes Stickstoffatom, konnten wir kein stabiles Triazaniumderivat erhalten. Der Grund hierfür muß in der Zersetzlichkeit des Endproduktes zu suchen sein. Da bei Triazanium-ionen der Art $H_2N-HN^+-NH_2$ die NH-Bindung am mittleren Stickstoffatom einen stärker polaren Charakter aufweist als die NC-Bindung im 2,2-Dialkyltriazanium-kation, gehören beim Monoalkyltriazanium-kation die beiden an der NH-Bindung des Zentralatoms beteiligten Elektronen mehr dem elektronegativeren Stickstoff an. Dadurch ergibt sich zusammen mit den freien Elektronenpaaren der beiden NH_2 -Gruppen eine starke Abstoßung dieser Elektronenpaare, welche die Instabilität der N-N-Bindung erklären könnte. Die geringe Basizität der Reaktionslösung könnte aber auch zu einer vollständigen Abspaltung des Protons am mittleren Stickstoffatom führen, wobei das freie 2-Alkyltriazan gebildet würde, das aus den gleichen Gründen sehr instabil sein

dürfte. Für die Darstellung stabiler Triazaniumsalze sollte demnach gewährleistet sein, daß einmal die beiden Stickstoffatome des Hydrazins eine voneinander verschiedene Basizität aufweisen, um eine gezielte Aminierung zu erreichen, und daß außerdem das zentrale Stickstoffatom des Triazaniumkations zweifach alkylsubstituiert sein muß. Daneben dürfen aber auch noch sterische Effekte von Bedeutung sein.

Experimentelles

Darstellung von N,N-Diaminopiperidinium-sulfat (2): Zu einer Lösung von 5,01 g (0,05 Mol) N-Aminopiperidin in 200 ml Wasser wurde bei 80 °C unter starkem Rühren im Verlauf von etwa 20 Min. eine eiskalte, durch vorsichtiges Neutralisieren von 5,67 g (0,05 Mol) **1** mit 2,00 g (0,05 Mol) Natriumhydroxid in jeweils 50 ml Wasser bei 0 °C erhaltene Lösung von **1a** getropft. Nach halbstündg. Nachrühren wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft; Reste von Feuchtigkeit wurden nach Zugabe von absol. Äthanol und Abdestillieren des Azeotrops Äthanol/Wasser entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml siedendem absol. Methanol aufgenommen, wobei **2** in Lösung ging. Der methanolische Extrakt wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur bis zur beginnenden Trübung mit absol. Äther versetzt. Nach längerem Aufbewahren bei -20 °C konnten 5,6 g (67%) kristallines **2** isoliert werden.

Elementaranalyse für $C_{10}H_{28}N_6O_4S$ (328,4):

Ber. C 36,55 H 8,58 N 25,58 S 9,77,
Gef. C 36,00 H 8,68 N 23,36 S 10,64.

Darstellung der N,N-Diaminopiperidiniumsalze aus 2: Zu 3,28 g (0,01 Mol) **2** in 300 ml Wasser wurde eine wäßrige Lösung von 0,01 Mol des entsprechenden Bariumsalzes getropft. Die Umsetzung erfolgte bei etwa 80 °C. Nach einiger Zeit wurde das

ausgefallene Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft. Für eine weitere Reinigung wurde der Rückstand mit wenig absol. Methanol aufgenommen und das N,N-Diaminopiperidiniumsalz mit absol. Äther ausgefällt.

Darstellung von N,N-Diamino- α -pipercolinium-sulfat (8): Die Umsetzung erfolgte mit 2,28 g (0,02 Mol) N-Amino- α -pipercolin und 0,02 Mol **1a** in gleicher Weise wie bei der Darstellung von **2**. Die Extraktion von **8** aus dem getrockneten Rückstand wurde mit 70 ml eines siedenden Gemisches aus absol. Aceton und absol. Äthanol im Verhältnis 3:1 durchgeführt. Die Lösung wurde bis zur Trübung mit absol. Äther versetzt und **8** im Kühltisch zur Ausfällung gebracht. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des häufig als Öl anfallenden Produktes konnten 1,5 g (42,3%) kristallines **8** erhalten werden.

Darstellung von N,N-Diamino- α -pipercoliniumchlorid (9): Die Reaktion erfolgte wie bei der Darstellung von **8**, jedoch in Anwesenheit von 2,44 g (0,01 Mol) Bariumchlorid. Nach entsprechender Aufarbeitung wurden 2,1 g (63%) kristallines **9** erhalten.

Elementaranalyse für $C_6H_{16}ClN_3$ (165,7):

Ber. C 43,50 H 9,75 N 25,38 Cl 21,37,
Gef. C 43,70 H 9,17 N 25,53 Cl 21,62.

Verwendete Geräte: Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät IR 10 der Firma Beckman aufgenommen, die NMR-Spektren mit dem Gerät KIS 2 der Spectrospin AG.

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Dornis u. Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

Herrn Dipl.-Chem. J. HAHN danken wir für die Anfertigung der NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für eine finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

¹ XL. Mitt.: K.-H. LINKE, R. TURLEY u. E. FLASKAMP, Chem. Ber. **106**, 1052 [1973].

² K. UTVARY u. H. H. SISLER, Inorg. Chem. **5**, 1835 [1966].

³ K. UTVARY, Mh. Chem. **99**, 1473 [1968].

⁴ K. UTVARY u. H. H. SISLER, Inorg. Chem. **7**, 698 [1968].

⁵ F. SOMMER, O. F. SCHULZ u. M. NASSAU, Z. anorg. allg. Chem. **147**, 142 [1925].

⁶ H. E. M. SPECHT, A. W. BROWNE u. K. W. SHERK, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1083 [1939].

⁷ A. MEUWSEN u. R. GÖSL, Angew. Chem. **69**, 754 [1957].

⁸ A. MEUWSEN u. H. TISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 282 [1958].

⁹ H. H. SISLER, R. A. BAFFORD, G. M. OMIETANSKI, B. RUDNER u. R. J. DRAGO, J. org. Chemistry **24**, 859 [1959].

¹⁰ W. D. SCHAEFFER, Amer. Pat. 2935378 [1960]; C. A. **54**, 17820 [1960].

¹¹ R. GÖSL u. A. MEUWSEN, Chem. Ber. **92**, 2521 [1959].

¹² R. GÖSL, Angew. Chem. **74**, 470 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 405 [1962].

¹³ K.-H. LINKE, R. TURLEY u. W. GOSSEL, Z. Naturforsch. **27b**, 1005 [1972].

¹⁴ K.-H. LINKE u. R. TURLEY, Angew. Chem. **83**, 884 [1971]; Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 813 [1971].

¹⁵ K.-H. LINKE u. R. TURLEY, Z. anorg. allg. Chem. **377**, 139 [1970].

¹⁶ K. UTVARY, Mh. Chem. **99**, 2324 [1968].