

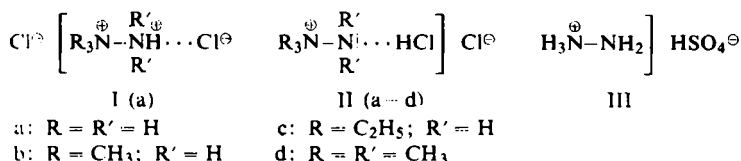
FRIEDRICH KLAGES und HANS WOLF¹⁾Über Hydrazinium(2+)-Salze^{2,3)}

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. März 1959)

Darstellung und Eigenschaften einiger Hydrazinium(1+)- und Hydrazinium(2+)-Salze werden beschrieben. Ferner wird über das Verhalten von Hydrazinium(1+)-Salzen gegenüber Alkylierungsmitteln und eine Neubestimmung der zweiten basischen Dissoziationskonstanten des Hydrazins berichtet.

Feste Hydrazinium(2+)-Salze sind noch nicht mit Sicherheit bekannt; denn für die vielfach als Beispiele angeführten Dihydrohalogenide des Hydrazins kann man ebenso gut die Konstitution Ia eines Hydrazinium(2+)-Salzes mit Wasserstoffbrücken zwischen der NH_3^+ -Gruppe und dem einen Halogenion als auch die eines Hydrazinium(1+)-Salzes (IIa) mit einer Wasserstoffbrücke zwischen der Aminogruppe und einem Halogenwasserstoffmolekül formulieren⁴⁾. Ähnlich dürfte dem normalen „Hydrazinsulfat“ nicht die Konstitution eines Hydrazinium(2+)-sulfats, sondern die isomere eines Hydrazinium(1+)-hydrogensulfats (III) zukommen⁵⁾:



Selbst der Nachweis der Hydrazinium(2+)-Ionen in Lösung durch Bestimmung der zweiten basischen Dissoziationskonstanten des Hydrazins ist noch relativ unsicher⁶⁾, da die Basizität des Hydrazinium(1+)-Ions zweifellos ähnlich gering ist wie die des Wassers und sämtliche Bestimmungen bisher nur in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt wurden; man bewegte sich also dicht an der Grenze der Anwendbarkeit der Methode. Die Angaben für die Dissoziationskonstante schwanken infolgedessen um mehr als zwei Zehnerpotenzen zwischen den Werten $3 \cdot 10^{-13}$ und $9 \cdot 10^{-16}$.

Die Frage der Existenz von Hydrazinium(2+)-Salzen ist aber von einem gewissen allgemeinen Interesse; denn im Falle ihrer Bejahung würden die Hydrazinium(2+)-

¹⁾ Dissertat. HANS WOLF, Univ. München 1956.

²⁾ Bez. der Nomenklatur vgl. H. REMY, Angew. Chem. **68**, 612 [1956].

³⁾ 14. Mitteil. über Oniumsalze; 13. Mitteil.: F. KLAGES, A. GLEISSNER und R. RUHNAU, Chem. Ber. **92**, 1834 [1959], vorstehend.

⁴⁾ Zwischen diesen Möglichkeiten kann man auch röntgenographisch nicht unterscheiden, wie es z. B. L. KRONBERG (J. chem. Physics **10**, 309 [1942]) und J. DONOHUE (ebenda **15**, 115 [1947]) versuchen, da auf Grund der Kristallanalyse nur die Aussage möglich ist, daß eine H-Brücke zwischen Stickstoff und Halogen besteht. Diese H-Brücke kann sich aber sowohl von einer NH-Gruppe zu einem Halogenion (z. B. in I) als auch von einem Halogenwasserstoffmolekül zu einer Aminogruppe (z. B. in II) erstrecken.

⁵⁾ I. NITTA, Acta crystallogr. [London] **4**, 239 [1951].

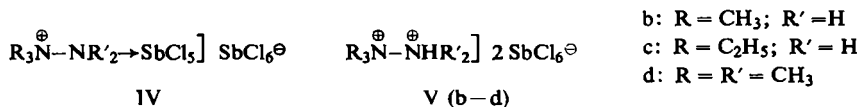
⁶⁾ Vgl. z. B. I. M. KOLTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2009, Anm. [1924]; G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta **19**, 178 [1936]; N. YUI, Bull. Inst. phys. chem. Res. (Tokio) **20**, 256 [1941].

Salze die einzigen bisher bekannten Substanzen darstellen, die zwei gleichnamig geladene Atome unmittelbar benachbart enthalten. Eine derartige Ladungshäufung sollte aber zu energiereichen, evtl. sogar instabilen Molekülen führen, wie es u. a. auch in der von L. PAULING⁷⁾ aufgestellten „adjacent charge rule“ zum Ausdruck kommt.

Als Ausgangsmaterialien für unsere Untersuchung dienten einige *N.N.N*-Trimethyl- und -Triäthyl-hydrazinium(1+)-Salze, in denen der Oniumzustand des ersten N-Atoms durch die Bildung eines quartären Salzes stabilisiert worden war. Als neuartige Verbindungen dieses Typus und gleichzeitig als bisher höchst alkylierte Hydrazinderivate konnten aus Tetramethylhydrazin und Methyljodid das Pentamethylhydrazinium(1+)-jodid und über dieses einige weitere Pentamethylhydrazinium(1+)-Salze synthetisiert werden.

Alle Chloride zeigen wie das einfache Hydrazinium(1+)-chlorid die Tendenz, ein weiteres Molekül Chlorwasserstoff zu addieren, das relativ leicht wieder abgespalten wird. Über diesen Chlorwasserstoffaddukten stellt sich infolgedessen ein reproduzierbarer Chlorwasserstoffdruck ein, aus dessen Temperaturabhängigkeit in der üblichen Weise die Wärmetönung der Anlagerungsreaktion berechnet werden kann. Sie liegt bei den Chlorwasserstoffaddukten des Trimethyl-, Triäthyl- und Pentamethylhydrazinium(1+)-chlorids zwischen 10 und 12 kcal/Mol HCl. Diese auffallend niedrigen Werte entsprechen ziemlich genau der Summe der Bildungswärme einer Wasserstoffbrücke (ca. 7.5 kcal) und der Kondensationswärme des bei obiger Reaktion gasförmig eingesetzten Chlorwasserstoffs (3.6 kcal). Im Hinblick auf die oben diskutierte Frage, ob diesen Salzen die Konstitution I oder II zuzuordnen ist, folgt hieraus, daß für den Fall I über die Bildung der H-Brücke hinaus kein Energiebetrag für die eigentliche Ionisation mehr übrig bliebe. Es kommt also praktisch nur die Konstitution II in Betracht.

Unter diesen Umständen wurde für die Darstellung eindeutiger Salze des zweibasischen Hydrazins wieder auf die schon bei den Oxoniumsalzen bewährte Kombination der Oniumionen mit den Anionen überstarker Halogenosäuren, speziell den Hexachloroantimonat-Ionen zurückgegriffen. Zu diesem Zweck führten wir die verschiedenen Hydrazinium(1+)-chloride zunächst mit Hilfe von Antimonpentachlorid in die entsprechenden Hexachloroantimonate über und versuchten, von diesen aus zu Antimonpentachlorid-Additionsverbindungen der Konstitution IV zu gelangen. Das war jedoch in keinem Fall möglich, vermutlich weil die Reaktion, wie an Hand von Stuart-Modellen gezeigt werden kann, sterisch stark behindert ist. Dagegen bereitete es keine Schwierigkeiten, durch direkte Einwirkung von Antimonpentachlorid und Chlorwasserstoff auf die Hydrazinium(1+)-hexachloroantimonate unter Umgehung der Stufe der Addukte zu den Hydrazinium(2+)-Salzen V zu kommen. Nur im Falle der *N.N.N*-Trimethylverbindung gelang es lediglich, bis zum Mischkristallisat des erwarteten Hydrazinium(2+)-Salzes Vb mit dem unveränderten Hydrazinium(1+)-Salz vorzustoßen.



⁷⁾ The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1948, S. 199f.

Die angenommene Konstitution V als Hydrazinium(2+)-Salze für die von uns synthetisierten Verbindungen folgt insbesondere aus der Tatsache, daß der Chlorwasserstoff und das Antimonpentachlorid unter Rückbildung der entsprechenden Hydrazinium(1+)-hexachloroantimonate wieder abgespalten werden können. Die N—N-Bindung ist also in ihnen noch erhalten geblieben. Im übrigen handelt es sich um recht beständige Substanzen, deren Chlorwasserstoffension (in Umkehrung der Bildungsreaktion) so gering ist, daß sie bei Raumtemperatur noch nicht rauchen. Durch Wasser (auch Luftfeuchtigkeit) werden sie dagegen rasch zersetzt. Eine besondere Instabilität der N—N-Bindung ist nicht erkennbar, denn die festen Salze erleiden (im geschlossenen Rohr) erst bei Temperaturen um 200° Zersetzung.

Versuche, im Pentamethylhydrazinium(2+)-hexachloroantimonat (Vd) den letzten am Stickstoff noch vorhandenen Wasserstoff mit Diazomethan zum symmetrischen Hexamethylhydrazinium(2+)-Salz zu methylieren, führten trotz lebhafter Stickstoffentwicklung nicht zu einem kristallisierten Reaktionsprodukt. Vermutlich überwiegen bei der sterisch etwas behinderten Methylierung bereits die Nebenreaktionen.

Der durch die Darstellung der Hydrazinium(2+)-Salze erbrachte exakte Nachweis der Basizität beider N-Atome im Hydrazin läßt zumindest grundsätzlich die Möglichkeit einer direkten Alkylierbarkeit auch des zweiten N-Atoms mit den üblichen Alkylierungsmitteln zu. Allerdings scheinen dazu erheblich schärfere Bedingungen erforderlich zu sein, als sie bei den bisherigen Versuchen in dieser Richtung angewandt wurden. Zur näheren Untersuchung der Verhältnisse wurden daher das *N.N.N*-Triäthyl- bzw. das *N.N.N*-Trimethylhydrazinium(1+)-chlorid bis zur beginnenden Umsetzung mit Methyljodid bzw. Dimethylsulfat auf höhere Temperaturen erhitzt und die entstehenden Umsetzungsprodukte isoliert. Besonders der Dimethylsulfatversuch verlief sehr aufschlußreich und führte zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei 30—40° tritt eine Entwicklung von Methylchlorid ein, die bei etwa 130° beendet ist. In dieser Phase wird unter Intaklassung des Hydrazinium(1+)-Ions lediglich das Chloridion methyliert und durch das Methylsulfat-Ion ersetzt.

2. Bei etwa 160° beginnt eine weitere, bei unvorsichtigem Arbeiten sehr stürmisch verlaufende Umsetzung, bei der 81 % des Gesamtstickstoffs in ein Aminbasengemisch, das etwa je zur Hälfte aus Trimethylamin und einem Mono- und Dimethylamingemisch besteht, übergehen. Außerdem werden geringe Mengen von Schwefeldioxyd, elementarem Stickstoff und Dimethyläther freigesetzt, während weder die Bildung von Ammoniak noch die irgendeines Hydrazinderivates nachgewiesen werden kann.

Danach wird in dieser Reaktionsphase das Hydrazinsystem vollständig, und zwar überwiegend hydrierend, gespalten, ohne daß bisher die Herkunft der dazu erforderlichen Reduktionsäquivalente ersichtlich ist. Da hierbei kein Ammoniak, sondern ausschließlich dessen Methylierungsprodukte entstehen, muß die Reaktion mit einer Methylierung des freien Aminostickstoffs verbunden sein. Die Frage, ob diese Methylierung vor oder nach der Hydrazinspaltung eingetreten ist, glauben wir auf Grund der bekannten thermischen Stabilität der aliphatischen Hydrazinium(1+)-Salze bis zu Temperaturen um 250° in ersterem Sinne entscheiden zu können. D. h., wir nehmen an, daß bei etwa 160° zunächst tatsächlich die lange vergeblich gesuchte Alkylierung der Aminogruppe der Hydrazinium(1+)-Ionen eintritt und daß die hierbei entstehenden Hydrazinium(2+)-Ionen wegen der Nachbarstellung der beiden positiv geladenen

N-Atome bei dieser Temperatur (in Lösung) bereits nicht mehr beständig sind und an der N—N-Bindung hydrierend gespalten werden. Danach würde die Thermostabilität des Hydrazinsystems durch die Bildung von Hydrazinium(2+)-Salzen um mindestens 100° herabgesetzt.

Schließlich wurde noch versucht, die zweite basische Dissoziationskonstante des Hydrazins in einem nicht-wäßrigen Lösungsmittel geringer Basizität neu zu bestimmen, um die bei Verwendung von Wasser als Solvens auftretenden Fehlermöglichkeiten zu umgehen. Als besonders geeignet erschien uns die von L. P. HAMMETT und A. J. DEYRUP⁸⁾ entwickelte Methode der photometrischen Bestimmung von Indikatorgleichgewichten in wasserfreiem Eisessig. Aus 3 Einzelbestimmungen mit 4-Chlor-2-nitro-anilin als Indikator ergab sich für das $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Ion ein saurer p_K -Wert von 2.58 ± 0.03 in Eisessig, aus dem sich mit Hilfe der bekannten Beziehung⁹⁾

$$p_K (\text{in Wasser}) = p_K (\text{in Eisessig}) - 3.88$$

für Wasser als Lösungsmittel ein p_K -Wert von -1.3 ± 0.03 errechnet. Diesem Wert entspricht in leidlicher Übereinstimmung mit den Angaben von G. SCHWARZENBACH⁶⁾ eine saure Dissoziationskonstante des $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ -Ions von 20 ± 4 bzw. eine basische Dissoziationskonstante des N_2H_5^+ -Ions von $(5.2 \pm 1) \cdot 10^{-16}$. Danach stimmt die gesuchte Konstante ziemlich genau mit der Basizitätskonstante des Wassers ($7.4 \cdot 10^{-16}$) überein.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-Salze

1. *N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-chlorid-hydrochlorid (IIb)*: Zu 200ccm einer 25-proz. wäßrigen *Hydrazinhydrat*-Lösung läßt man während 4–5 Stdn. gleichzeitig 360ccm *Dimethylsulfat* und die äquivalente Menge einer 40-proz. Natronlauge zutropfen. Am andern Morgen wird mit Schwefelsäure neutralisiert und auf dem Wasserbad eingengt. Die hierbei entstehende freie Säure neutralisiert man nochmals und dampft völlig zur Trockne ein. Die gebildeten *N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-Salze* extrahiert man im Soxhlet mit 500ccm absol. Äthanol und fällt aus dieser Lösung das Chlorwasserstoffaddukt des Chlorids durch Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung. Rohausb. 60% d. Th. Das hygroskopische Salz kann durch Umfällen aus absolut äthanol. Lösung mit Chlorwasserstoff gereinigt werden und zeigt in Abhängigkeit vom Chlorgehalt unscharfe, zwischen 252 und 267° liegende Schmelzpunkte. Der Chlorgehalt beträgt im Durchschnitt 1.4 Moll. pro Mol. Hydrazin. Von ihm kann der über 1 liegende Anteil acidimetrisch titriert werden. Die Beleganalyse bezieht sich auf ein Salz mit 0.424 Moll. locker gebundenem HCl.

$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl} \cdot 0.424 \text{ HCl}$ (126.1) Ber. Cl (Gesamt) 40.1 HCl 12.27
Gef. Cl (Gesamt) 39.6 HCl 12.10

HCl-Tension:

Temperatur in °C	3	18	31	40	58	69
Druck in Torr	3	7	17	28	86	160

Hieraus errechnet sich eine Wärmetönung (Q) von 12kcal/Mol HCl.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **54**, 2721 [1932]; vgl. auch ebenda **56**, 827 [1934]; **58**, 2182 [1936].

⁹⁾ H. LEMAIRE und J. H. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5198 [1952].

2. *N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-chlorid*: Zur Entfernung des überschüss. Chlorwasserstoffs erhitzt man das HCl-Addukt (Versuch 1) i. Vak. in einer mit feuchtem NaOH beschickten Trockenpistole über siedendem Xylol bis zur Gewichtskonstanz. Schmp. 256° (Zers.).

3. *N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-bromid*: Das HCl-Addukt des Chlorids (Versuch 1) wird mit etwas mehr als der molaren Menge 40-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Schmp. aus Methanol/Aceton 242° (Zers.).

4. *N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-jodid*: Einer möglichst konz. äthanol. Lösung des HCl-Addukts des Chlorids (Versuch 1) läßt man bis zur Beendigung der Fällung konz. Jodwasserstoffsäure zutropfen. Aus Methanol Schmp. 237° (Zers.).

5. *N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-hexachloroantimonat*: Einer Suspension des HCl-Addukts des Chlorids (Versuch 1) in wenig Äthylenchlorid läßt man unter Umschütteln und Kühlen mit kaltem Wasser etwas mehr als 1 Mol. Antimonpentachlorid zutropfen. Unter HCl-Entwicklung tritt Auflösung ein, der alsbald die Kristallisation des Hexachloroantimonats folgt. Aus Äthylenchlorid Schmp. 270° (Zers.); Rohausb. 80% d. Th.

$C_6H_{11}N_2SbCl_6$ (409.6) Ber. Cl 51.93 Sb 29.74 Gef. Cl 51.84 Sb 29.84

N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-Salze

6. *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-chlorid-hydrochlorid (IIc)*: Darstellung wie unter 1. mit Diäthylsulfat. Das Salz kristallisiert aus Äthanol erst nach Ätherzusatz und Sättigen mit HCl. Rohausb. 55% d. Th.; Schmp. in Abhängigkeit vom Chlorgehalt stark schwankend zwischen 80 und 140°. Die Beleganalyse bezieht sich auf ein Salz mit 0.438 Moll. locker gebundenem HCl.

$C_6H_{17}N_2Cl \cdot 0.438 \text{ HCl}$ (170.3) Ber. Cl (Gesamt) 30.88 HCl 10.34
Gef. Cl (Gesamt) 31.10 HCl 10.50

HCl-Tension:

Temperatur in °C	-14	-5	+4	10	21	39	55	} $Q = 10 \text{ kcal/Mol HCl}$
Druck in Torr	5	11	17	30	53	139	302	

7. *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-chlorid*: Darstellung wie unter 2. aus dem entsprechenden HCl-Addukt (Versuch 6). Schmp. 150° (Sintern ab 138°).

8. *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-bromid*: Darstellung wie unter 3. aus dem HCl-Addukt des Chlorids (Versuch 6). Schmp. 164°.

9. *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-jodid*: Man löst das HCl-Addukt des Chlorids (Versuch 6) in möglichst wenig Wasser, fügt die äquivalente Menge einer konz. wäßrigen KJ-Lösung hinzu und salzt mit 40-proz. Natronlauge aus. Das sich zunächst ölig abscheidende Jodid kristallisiert rasch und wird aus Methylenchlorid umkristallisiert.

10. *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-hexachloroantimonat*: Die Darstellung aus dem HCl-Addukt des Chlorids (Versuch 6) erfolgt wie unter 5. in Methylenchlorid als Solvens. Ausb. 70% d. Th.; Schmp. 269° (Zers.).

$C_6H_{17}N_2SbCl_6$ (451.7) Ber. Cl 47.10 N 6.20 Sb 26.95 Gef. Cl 47.20 N 6.13 Sb 27.00

Pentamethyl-hydrazinium(1+)-Salze

11. *Pentamethyl-hydrazinium(1+)-jodid*: Einer Lösung von Tetramethylhydrazin¹⁰⁾ im gleichen Vol. Äther läßt man etwas mehr als die äquivalente Menge Methyljodid zutropfen.

¹⁰⁾ J. B. CLASS und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 75, 2937 [1953].

Die Reaktion findet unter leichtem Aufsieden und Abscheidung des feinkristallinen Salzes statt. Ausb. nahezu quantit., Schmp. 230° (aus Äthanol/Essigester).

$C_5H_{15}N_2]J$ (230.1) Ber. C 26.10 H 6.57 J 55.16 N 12.17

Gef. C 26.14 H 6.69 J 55.17 N 11.96

12. *Pentamethyl-hydrazinium(1+)-chlorid*: In eine wäßr. Lösung des Jodids (Versuch 11) rührt man einen geringen Überschuß einer bei 40° gesättigten wäßr. $HgCl_2$ -Lösung. Man filtriert vom abgeschiedenen HgJ_2 ab, entfernt überschüss. Hg^{2+} durch Einleiten von H_2S und die letzten Spuren von Jod durch Schütteln mit $AgCl$. Beim Eindampfen i. Vak. hinterbleibt das analysenreine, hygroskopische Salz vom Schmp. 210°.

$C_5H_{15}N_2]Cl$ (138.6) Ber. Cl 25.57 Gef. Cl 25.61

13. *Pentamethyl-hydrazinium(1+)-chlorid-hydrochlorid (IId)*: Leitet man in eine acetonische Suspension des Chlorids (Versuch 12) HCl ein, so erfolgt Auflösung, und es scheidet sich nach Abkühlen auf -70° (unter weiterem Einleiten von HCl) das Addukt mit genau einem Mol. HCl ab, das mit Äthylchlorid gewaschen und bei -20° i. Hochvak. getrocknet wird.

$C_5H_{15}N_2]Cl \cdot HCl$ (175.1) Ber. Cl (Gesamt) 40.50 HCl 20.82

Gef. Cl (Gesamt) 40.63 HCl 20.94

HCl -Tension:

Temperatur in $^\circ C$	-20	-5	+8	27	32	} $Q = 11 \text{ kcal/Mol } HCl$
Druck in Torr	9	26	68	227	285	

14. *Pentamethyl-hydrazinium(1+)-hexachloroantimonat*: Aus dem Chlorid (Versuch 12) wie unter 5. Ausb. 60% d. Th.; aus Methanol Schmp. 240° (Zers.).

$C_5H_{15}N_2]SbCl_6$ (437.7) Ber. Cl 48.61 Sb 27.82 Gef. Cl 49.61 Sb 27.30

Hydrazinium(2+)-Salze

15. *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(2+)-hexachloroantimonat (Vc)*: Einer durch gelindes Erwärmen hergestellten Lösung von 5g *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-hexachloroantimonat* (Versuch 10) in 60ccm Äthylenchlorid läßt man 3ccm $SbCl_5$ zutropfen und leitet unter Abkühlen auf 0° HCl ein. Das hierbei in Blättchen ausfallende Salz kann nicht umkristallisiert werden und ist nach Waschen mit Äthylchlorid und Trocknen i. Hochvak. bei 0° analysenrein. Ausb. 77% d. Th.; Schmp. im geschlossenen Rohr 189° (Zers.).

$C_6H_{18}N_2]Sb_2Cl_{12}$ (787.2) Ber. Cl 54.05 N 3.56 Sb 30.93 Gef. Cl 54.04 N 3.46 Sb 30.53

Beim Erhitzen i. Hochvak. auf 60° und Kondensation der abgespaltenen Dämpfe mit flüssiger Luft wird je 1 Mol. HCl und $SbCl_5$ abgespalten, und es hinterbleibt reines *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-hexachloroantimonat* (Versuch 10).

16. *Pentamethyl-hydrazinium(2+)-hexachloroantimonat (Vd)*: Auf ein Gemisch von *Pentamethyl-hydrazinium(1+)-hexachloroantimonat* (Versuch 14) und $SbCl_5$ im Mol.-Verhältnis 1:1.5 kondensiert man SO_2 bis zur Lösung und leitet anschließend (nach Entfernen des Kältebades) HCl ein, bis so viel SO_2 verdampft ist, daß die Kristallisation beginnt. Die Fällung wird durch Zugabe von Äthylchlorid vollendet und das Salz nach Waschen mit diesem Solvens i. Hochvak. bei 0° getrocknet. Schmp. im geschlossenen Rohr 258° (Zers.).

$C_5H_{16}N_2]Sb_2Cl_{12}$ (773.2) Ber. Cl 55.03 N 3.62 Sb 31.50 Gef. Cl 55.65 N 3.58 Sb 31.50

17. *Mischkristallisation aus N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(2+)-hexachloroantimonat (Vb), N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-hexachloroantimonat und HCl*: Unter den in Versuch 15 angegebenen Bedingungen erhält man aus der entsprechenden Trimethylverbindung (Ver-

such 5) ebenfalls ein nicht umkristallisierbares Salz, das die Zusammensetzung des genannten Mischkristallisats aufweist:

$\text{C}_6\text{H}_{23}\text{Cl}_{18}\text{N}_4\text{Sb}_3 \cdot \text{HCl}$ (1191.2) Ber. Cl 56.56 N 4.70 Sb 30.65 Gef. Cl 56.25 N 4.55 Sb 30.17

18. Zur Umsetzung von *N.N.N-Triäthyl-hydrazinium(1+)-jodid* (Versuch 9) mit *Methyljodid* wurde eine Suspension des Salzes in einer 10-proz. Lösung von 4 Äquiv. Methyljodid in Methylenchlorid im Bombenrohr 2–3 Stdn. auf 110–120° erhitzt. Es trat Reaktion unter starker Braunfärbung ein. Bei der Aufarbeitung konnte fast die Hälfte des eingesetzten Hydrazinium(1+)-Salzes zurückgehalten werden. Im übrigen waren pro Mol umgesetztes Salz ca. 0.6 Mol Jodidionen zusätzlich entstanden und ca. 1 Mol Jodatome in elementares Jod umgewandelt worden. Danach hat sowohl eine Methylierung als auch eine Reduktion (hydrierende Spaltung der N–N-Bindung?) stattgefunden. Außer etwa 6 Mol-Proz. Triäthylamin und Spuren von Ammoniak waren jedoch keine Spalt- oder Methylierungsprodukte des Hydrazinsystems nachweisbar.

19. Zur Umsetzung von *N.N.N-Trimethyl-hydrazinium(1+)-chlorid-hydrochlorid* (IIb) (Versuch 1) mit *Dimethylsulfat* wurden 35 g des Hydrochlorids mit 80ccm Dimethylsulfat langsam erwärmt. Bei 30° begann eine schwache Gasentwicklung, die sich unter gelinder Selbsterwärmung rasch steigerte und bei 130° beendet war. Das Gas wurde mit CO_2 in eine auf –78° gekühlte Falle getrieben, in der es zu 17.2ccm (90% d. Th.) einer Flüssigkeit kondensierte, die durch Überführung in Methyljodid und dessen Fällung mit methanol. AgNO_3 als Methylchlorid identifiziert werden konnte.

Die nunmehr chlorfreie Reaktionsmasse wurde in kleinen Ansätzen bis zur beginnenden Gasentwicklung weiter erhitzt (150–160°), wonach zur Vermeidung einer zu stürmischen Reaktion das Heizbad sofort entfernt werden mußte. Nach Beendigung der Umsetzung durch einstündiges Erhitzen auf 180° wurden die Gase mit CO_2 in einen Gasometer getrieben. Bei der Zerlegung des Gasgemisches und der Aufarbeitung der Reaktionsmasse konnten aus mehreren derartigen Ansätzen pro Mol des eingesetzten Hydrochlorids die folgenden Reaktionsprodukte isoliert werden:

a) 45 mMol eines in Kalilauge nicht absorbierbaren, mit flüssiger Luft nicht kondensierbaren Gases, das auf Grund seines Siedepunkts als elementarer *Stickstoff* erkannt wurde.

b) 300 mMol eines in Kalilauge nicht absorbierbaren, mit flüssiger Luft kondensierbaren Gases, das mit Borfluorid eine charakteristische Additionsverbindung vom Schmp. –12° und Sdp. 125° bildete und sich dadurch als *Dimethyläther* erwies.

c) (In einem gesonderten Versuch ohne CO_2 als Trägergas) 290 mMol eines in Natronlauge absorbierbaren Gases, das nach Aufkochen der Lauge mit Natriumperoxyd als Bariumsulfat gefällt werden konnte und dadurch als *Schwefeldioxyd* identifiziert wurde.

d) Durch Zersetzen der flüssigen Reaktionsmasse mit Natronlauge und Abdestillieren der flüchtigen Basen 1620 mMol eines Amingemisches, das in die Hydrochloride übergeführt wurde. Diese zerfielen bei der Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln in 305 mMol *Methylammoniumchlorid* (unlös. in Chloroform, lösl. in Methanol) und 1315 mMol in Chloroform lösliche Anteile, von denen 552 mMol mit Natriumnitrit in Dimethylnitrosamin übergingen (*Dimethylammoniumchlorid*) und der Rest (763 mMol) aus *Trimethylammoniumchlorid* bestand. Alle 3 Amine konnten außerdem als Pikrate identifiziert werden.

20. Zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstanten des Hydrazins wurde unter strengem Wasserausschluß eine $7.367 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung von Perchlorsäure in Eisessig, die gleichzeitig $1.835 \cdot 10^{-4}$ molar in Bezug auf den Indikator (4-Chlor-2-nitro-anilin) war, mit wechselnden Mengen Hydrazinium(1+)-chlorid versetzt, so daß die Gesamtmolarität an Hydrazinium(1+)- + Hydrazinium(2+)-Ionen in drei Versuchen $1.5244 \cdot 10^{-2}$ bzw. $2.370 \cdot 10^{-2}$

bzw. $3.276 \cdot 10^{-2}$ betrug. Infolge dieser Zusätze ging der Extinktionskoeffizient ϵ der Lösung von $\epsilon_0 = 0.752$ für die reine Indikatorlösung auf 0.328 bzw. 0.401 bzw. 0.472 (jeweils Mittel von 3 Messungen) zurück. Es wurden also jeweils 56.3 bzw. 46.6 bzw. 37.2% des Indikators in das farblose Salz übergeführt. Hieraus errechnet sich mit Hilfe des bekannten sauren p_K -Wertes des Indikatorsalzes in Eisessig (2.94) der saure p_K -Wert des $N_2H_6^{2+}$ -Ions (ebenfalls in Eisessig) zu 2.61 bzw. 2.55 bzw. 2.57.

RICHARD KUHN und HERBERT FISCHER

Über Kumulene, XI¹⁾

Bis-butatriene und unsymmetrische Butatriene

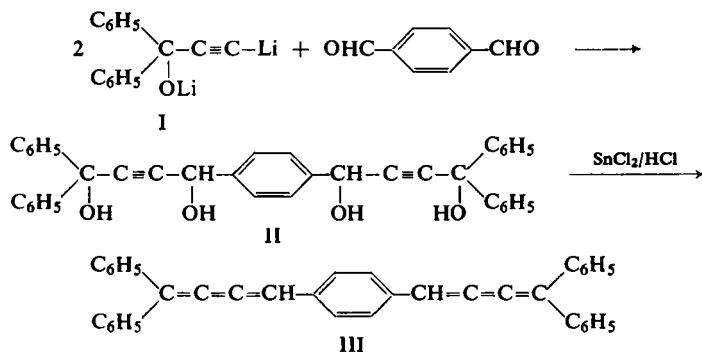
Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

(Eingegangen am 17. März 1959)

Das von uns²⁾ aus dem Tetraol II mit $SnCl_2/HCl$ erhaltene, sehr stabile Kumulen ist das Bis-butatrien der Formel III. Dies folgt nicht nur aus den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung und dem Vergleich mit dem Kohlenwasserstoff XVII, in dem die beiden H-Atome der Kette durch Phenyle ersetzt sind. Es ergibt sich auch aus dem IR-Spektrum des analogen NO_2 -haltigen Kumulens XVI, das wie zahlreiche zum Vergleich synthetisierte unsymmetrisch substituierte Butatriene eine für diese charakteristische starke Bande bei 4.92μ zeigt.

Wie mit H. KRAUCH³⁾ gefunden wurde, sind Kumulene, die neben Arylresten noch H-Atome an der Kette tragen, so labil, daß sie oft nur in Lösung spektroskopisch nachgewiesen werden können; von Verbindungen dieser Art ließ sich bisher nur das 1.4-Distyryl-butatrien³⁾ bei sehr schonender Aufarbeitung kristallisiert gewinnen. Wir waren daher nicht darauf gefaßt, einer Verbindung dieses Typs zu begegnen, die sich durch außerordentliche Stabilität auszeichnet.

Setzt man 1 Mol. Terephthalaldehyd mit 2 Moll. der Di-Li-Verbindung des 1.1-Diphenyl-propin-(2)-ols-(1) (I) um, so entsteht das Tetraol II. Dieses gibt beim Be-



¹⁾ X. Mitteil.: R. KUHN und D. BLUM, Chem. Ber. 92, 1483 [1959].

²⁾ IX. Mitteil.: R. KUHN und H. FISCHER, Angew. Chem. 70, 705 [1958].

³⁾ VIII. Mitteil.: R. KUHN und H. KRAUCH, Chem. Ber. 88, 309 [1955].