

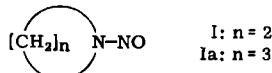
WOLFGANG RUNDEL und EUGEN MÜLLER

Notiz über *N*-Nitroso-äthylenimin

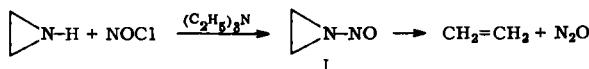
Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 28. März 1963)

In der Reihe der *N*-Nitroso-alkylenimine



fehlte bislang noch das Glied mit $n = 2$, das *N*-Nitroso-äthylenimin (I). In Anbetracht der großen Stabilität des Vierringderivats Ia, das bei 198° unzersetzt siedet¹⁾, haben wir in unsere Untersuchungen über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf aliphatische Amine²⁾ seinerzeit auch das Äthylenimin einbezogen. Dabei erhielt man, wenn in Anwesenheit einer äquivalenten Menge Triäthylamin bei -70° in Äther gearbeitet wurde, neben Triäthylaminhydrochlorid zitronengelbe Lösungen, die sich bei Raumtemperatur allmählich entfärbten, wobei gemäß (I) ein Gemisch von Äthylen und Distickstoffmonoxid entsteht.

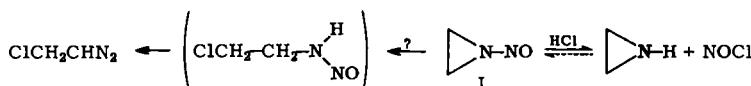


Inzwischen haben C. L. BUMGARDNER und Mitarbb.³⁾ versucht, mit Hilfe von *N*-Nitroso-3-nitro-carbazol Äthylenimin in siedendem Benzol zu I zu nitrosieren. Nach unseren oben mitgeteilten Beobachtungen ist es auch ohne die Annahme einer Kupplung von Nitrosierung und Zerfall in einer Mehrzentrenreaktion verständlich, daß sie dabei nur N_2O und Äthylen statt des erwarteten I erhielten.

Durch Anwendung eines Äthylenimin-Überschusses anstelle von Triäthylamin läßt sich die Darstellung von I noch wesentlich vereinfachen. Man erhält so leicht bis 0.5 m Reaktionslösungen. Diese Lösungen sind bei -60° tagelang haltbar, zwischen 0° und Raumtemperatur erfolgt der Zerfall noch so langsam, daß ohne besondere Maßnahmen ein qualitatives UV-Spektrum zu erhalten war. Es zeigt in Analogie zu anderen aliphatischen Nitrosaminspektren ebenfalls zwei Absorptionsbanden, eine intensive im fernen UV-Bereich mit $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ m}\mu$ (Dimethylnitrosamin: $\lambda_{\text{max}} = \text{ca. } 230 \text{ m}\mu$) und eine weniger intensive mit angedeuteter Feinstruktur im nahen Bereich, $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ m}\mu$ (Schultern bei 435 und $470 \text{ m}\mu$) (Dimethylnitrosamin $\lambda_{\text{max}} = 350-370 \text{ m}\mu$), vgl. Abbild. 1.

Der spontane Zerfall von I erfolgt, wie zu erwarten, unimolekular. Abbild. 2 gibt dies an Hand des zeitlichen Abfalls der Absorption im Bereich der längerwelligen Bande bei $455 \text{ m}\mu$ wieder.

Beim Behandeln von I mit *Chlorwasserstoff* in absolut. ätherischer Lösung setzt bereits in der Kälte in teilweiser Umkehr der Bildungsreaktion Entnitrosierung ein:



¹⁾ C. C. HOWARD und W. MARCKWALD, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2031 [1899].

²⁾ E. MÜLLER und W. RUNDEL, Chem. Ber. **91**, 466 [1958].

³⁾ C. L. BUMGARDNER, K. S. MCCALLUM und J. P. FREEMAN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4417 [1961].

Anzeichen für die erwartete Ringöffnung und die Bildung einer Diazoverbindung über das primäre Nitrosamin ergaben sich nicht.

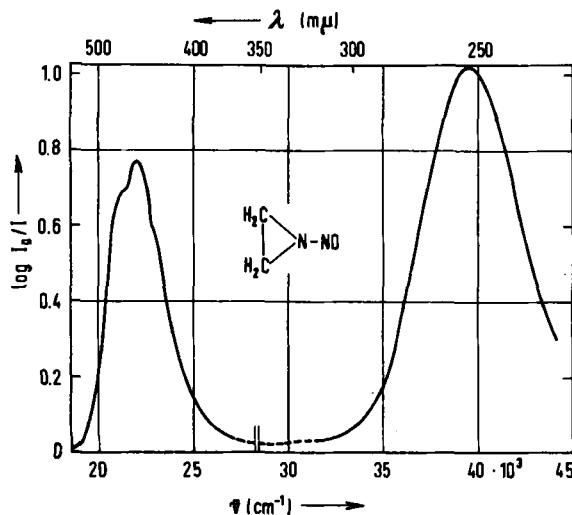


Abbildung 1

UV-Spektrum von *N*-Nitroso-äthylenimin.

Geschätzte Konzentrationen ca. $5 \cdot 10^{-3}$ (455 mμ) bzw. $5 \cdot 10^{-4}$ (254 mμ); $d = 1 \text{ cm}$

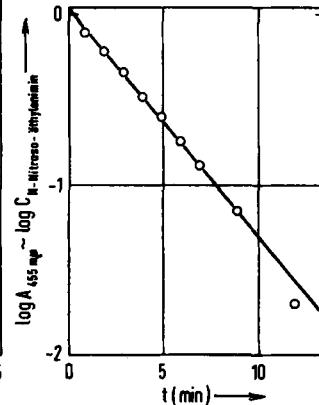
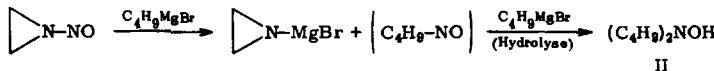


Abbildung 2

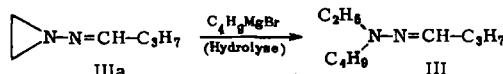
Zerfall einer äther. Lösung von *N*-Nitroso-äthylenimin bei 20°, verfolgt an Hand der Absorption bei 455 mμ

Eine Reduktion zum *N*-Amino-äthylenimin⁴⁾ konnte bisher wegen der großen thermischen Instabilität von I nicht erreicht werden. Nur Lithiummalat bei tiefen Temperaturen ergab in schlechter Ausbeute Hydrazin. Dies erinnert an die Reduktion von *N*-Nitroso-trimethylhydrazin, die ebenfalls zu Hydrazin führen kann⁵⁾.

Bei der Einwirkung aliphat. Grignard-Reagentien auf I findet man zwar Reaktionsprodukte des Nitrosoimins, doch nicht die erwarteten einfachen Hydrazone (Typ IIIa)⁶⁾. Neben *N,N*-Di-n-butyl-hydroxylamin (II) (ca. 5%), wahrscheinlich entstanden nach:



können beispielsweise aus dem komplexen Reaktionsgemisch von I und n-C₄H₉MgBr nur annähernd reine Fraktionen herauspräpariert werden, u. a. ein Anteil C₁₀H₂₂N₂, nach seinen Eigenschaften wahrscheinlich ein durch Aufnahme eines weiteren Butylrestes aus IIIa entstandenes Hydrazon III.



⁴⁾ AEROJET-GENERAL CORP. (A. F. GRAEFE), Amer. Pat. 2944051; C. A. 54, 22681a [1960]; aus *N*-Chlor-äthylenimin + Ammoniak.

⁵⁾ A. F. GRAEFE, J. org. Chemistry 23, 1230 [1958].

⁶⁾ Vgl. KHARASCH-REINMUTH, Grignard Reactions of Nonmetallic Compounds, Prentice-Hall, Inc., New York 1954.

Den Hauptanteil stellen jedoch uneinheitliche hochsiedende Produkte der annähernden Zusammensetzung $(C_6H_{13}N)_n$ des polymeren *N*-Butyl-äthylenimins⁷⁾ bzw. isomeren *N*-Butylen-äthylamins⁸⁾.

Mit *n*-Butyllithium scheint I nach orientierenden Versuchen im wesentlichen analog zu reagieren.

Wir danken den FARBWERKEN HOECHST für die Überlassung von Chemikalien.

1. *N*-Nitroso-äthylenimin (I)

a) mit Triäthylamin: Zur Lösung von 20 mMol (1.15 g) über KOH destilliertem wasserfreiem Äthylenimin und 20 mMol (2 g) wasserfreiem Triäthylamin in 100 ccm absol. Äther tropft man unter Rühren bei -70° 1.25 g (ca. 19 mMol) *Nitrosylchlorid*, gelöst in 100 ccm absol. Äther. Durch Druckfiltration der breiigen Suspension in der Kälte erhält man eine tiefgelbe Lösung von I, die noch Spuren Imin und Triäthylamin enthält. Ausbeute nach entstandenem Triäthylamin-hydrochlorid nahezu quantitativ.

b) mit überschüssigem Äthylenimin: analog a) lassen sich umsetzen 80 mMol (4.5 g) Äthylenimin mit 2.5 g (38 mMol) *Nitrosylchlorid* zu einer gut filtrier- bzw. dekantierbaren Suspension.

2. Zerfall von I und UV-Messungen: Die bei tiefen Temperaturen (-60°) tagelang haltbaren Lösungen von I entfärben sich oberhalb von 0° im Laufe von Std. unter Gasentwicklung (ca. 500 ccm aus 15 mMol, über konz. H_2SO_4 aufgefangen). Gaschromatographische Analyse an einer Silicagelkolonne ergab ca. 45% N_2O und ca. 35% Äthylen neben Stickstoff (Spülgas).

Die UV-Spektren wurden an äther. Lösungen mit einem Beckman-Gerät DK2 bei 20° aufgenommen. Die Konzentrationsangaben sind nur größtenteils genau. Die Zeiten der Zerfallskurve sind auf den Moment der Verdünnung einer gekühlten Stammlösung bezogen^{8a)}.

3. Chemische Reaktionen

a) Versetzt man eine gelbe Lösung von I bei ca. -60° mit etwas weniger als der äquivalenten Menge *Chlorwasserstoff* in absol. Äther, so schlägt die Farbe schnell in das typische Rotbraun ätherischer Nitrosylchloridlösungen um. Eine in eiskalte ca. 1 n NaOH eingegossene Probe ergibt intensive Nitritreaktionen; die Ätherphase ist farblos.

b) Reduktionsversuche: Die Lösung von ca. 20 mMol I wurde noch kalt in die auf -30° gekühlte äther. Suspension von ca. 25 mMol *Lithiumalanat* gegeben, wobei langsam Entfärbung eintrat. Nach mehrstündigem Stehenlassen, zuletzt bei Raumtemperatur, wurde hydrolysiert und der Inhalt der Ätherphase mit Benzoylchlorid/Pyridin benzoyliert: ca. 200 mg *N,N'*-Dibenzoyl-hydrazin vom Schmp. 236° (Nadelchen aus Eisessig). Die währ. Phase enthielt keinerlei reduzierende Substanz. Mit amalgamiertem Aluminium und feuchtem Äther bildeten sich Spuren einer Fehlingsche Lösung reduzierenden Verbindung, die nicht näher charakterisiert wurde.

c) Reaktionen mit *n*-Butylmagnesiumbromid (Beispiel): 600 ccm tiefgekühlte Lösung von I (ca. 160 mMol) ließ man in 400 ccm äther. *n*-Butylmagnesiumbromid-Lösung (ca. 350 mMol) bei -50° unter Rühren einfließen, ließ über Nacht auf -10° auftauen, hydrolysierte und

⁷⁾ Vgl. z. B. W. G. BARB, J. chem. Soc. [London] 1955, 2577.

⁸⁾ K. N. CAMPBELL, A. H. SOMMERS und B. K. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. 66, 82 [1944].

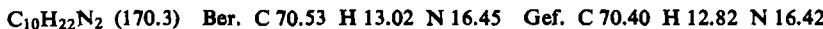
^{8a)} Für die UV-Messungen sei Herrn Dr. H. SUHR gedankt.

trennte die Phasen unter mehrmaligem Nachäthern. Die vereinigten blaßgelben Ätherphasen wurden konzentriert und über eine Säule mit neutralem Al₂O₃ filtriert: Eluat E₁; Äther/Methanol (10 : 1) lieferte Eluat E₂ (gelbbraun).

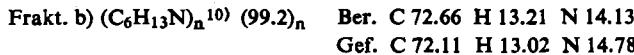
Destillation von E₂ ergab ca. 0.5 g Vorlauf, im wesentlichen n-Butanol, sodann 1.2 g beim Abkühlen kristallisierendes farbloses Öl vom Sdp._{0.1} ca. 50–55° (1 g brauen Rückstand): Nach Kristallisation aus Petroläther *N,N-Di-n-butyl-hydroxylamin* (II) vom Schmp. 53°; Lit.⁹⁾: 52.5–53°; IR-Spektrum (CCl₄): ν_{OH} bei 3500 + 3150/cm.



E₁ lieferte nach wenig Vorlauf (hauptsächlich Butylbromid und etwas basische Bestandteile) 5.6 g farbloses Destillat vom Sdp._{0.1} 30 bis ca. 90° (2.0 g brauen Rückstand); dieses erneut über eine kleine Kolonne destilliert, ergab ca. 0.5 g *n-Butyraldehyd-[äthyl-n-butyl-hydrazon]* (III) als nicht unangenehm riechendes farbloses Öl vom Sdp.₇ ca. 45°, IR-Spektrum (CCl₄): 1645 (w) + 1600 (m)/cm, keine ν_{NH}.



0.65 g (3.8 mMol) III geben 0.7 g (2.8 mMol) *n-Butyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon* vom Schmp. und Misch-Schmp. 121° (aus Äthanol). Weitere Fraktionen: a) 1.0 g Sdp.₇ 75–95°, b) 1.7 g Sdp.₇ 95–105°, 2.0 g Rückstand. Alle in verd. Säure löslich unter Abspaltung unterschiedlicher Mengen Butyraldehyd; die IR-Spektren zeigen bei großer Ähnlichkeit (auch mit III) alle noch schwache Banden um 1600/cm und andeutungsweise ν_{NH}.



9) V. H. DERMER und O. C. DERMER, J. Amer. chem. Soc. 64, 3057 [1942].

10) *N-n-Butyl-äthylenimin*: Sdp.₇₆₀ 106–108°; *N-n-Butyldien-äthylamin*: Sdp.₇₆₀ 160°; 1,4-Di-n-butyl-piperazin (n = 2): Sdp.₈ 110°, anderes IR-Spektrum.