

Siegfried Hünig, Gerhard Büttner¹⁾, Jürgen Cramer²⁾, Lothar Geldern^{3,4)}, Hanspeter Hansen⁵⁾ und Eberhard Lücke⁶⁾

Alkoxy-diazonium-Salze, I⁷⁾

Synthese und allgemeine Eigenschaften

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg^{3,6)} und dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^{1,2,4,5)}

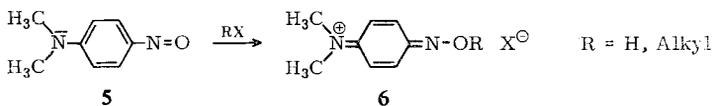
(Eingegangen am 4. Dezember 1968)

Alkylierungsmittel mit stark elektrofuger Abgangsgruppe, insbesondere Trialkyloxonium-Salze, alkylieren Dialkyl- und Alkyl-aryl-nitrosamine zu Alkoxy-diazonium-Salzen **11** bzw. **15**, deren Struktur bewiesen wird. Die allgemeinen Eigenschaften dieser neuen Verbindungsklasse sowie deren Stereoisomerie werden an Hand von IR-, UV- und NMR-Spektren beschrieben.

Wie man schon lange weiß, sind einfache Carbonylverbindungen vom Typ **1** nur unbedeutend zu **2** enolisiert⁸⁾, während die analogen Nitrosoverbindungen **3** nach Überwindung einer Aktivierungsbarriere vollständig zum Oxim **4** („Isonitrosoverbindungen“) isomerisieren⁹⁾.



Diese verstärkte „Aufrichtungstendenz“ der Nitrosogruppe zeigt sich auch in der leichten *O*-Protonierung¹⁰⁾ und *O*-Alkylierung¹¹⁾ (**6**) des *p*-Nitroso-dimethylanilins (**5**), das selbst schon chinoide Züge trägt.



¹⁾ G. Büttner, aus der Diplomarb., Univ. Würzburg 1968.

²⁾ J. Cramer, aus der Dissertat., Univ. Würzburg 1968.

³⁾ L. Geldern, aus der Diplomarb., Univ. Marburg 1960.

⁴⁾ L. Geldern, aus unveröffentl. Versuchen, Univ. Würzburg 1962.

⁵⁾ H. Hansen, aus der Dissertat., Univ. Würzburg 1967.

⁶⁾ E. Lücke, aus unveröffentl. Versuchen, Univ. Marburg 1958.

⁷⁾ Wir bevorzugen diese vom „Diazen“ abgeleitete Nomenklatur (vgl. P. C. Huang und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2362 (1968)) gegenüber der ursprünglich von uns benutzten Bezeichnung „*O*-Alkyl-nitrosimmonium-salze“ (vgl. l. c.²⁰⁾), in der die Bildungsweise zum Ausdruck kommt.

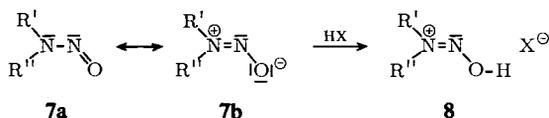
⁸⁾ z. B. M. S. Newman, Steric Effects in org. Chemistry, S. 444, Wiley, New York 1956.

⁹⁾ Vgl. B. G. Gowenlock und W. Küttke, Quart. Rev. **12**, 321 (1958).

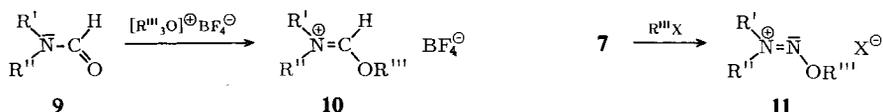
¹⁰⁾ A. Burroway, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1183.

¹¹⁾ L. Knorr, Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 933 (1897).

Es wundert deshalb nicht, daß nach Herausschneiden des Phenylenrestes, also beim Übergang zu den Nitrosaminen, die Mesomeriestabilisierung $7a \leftrightarrow 7b$ so stark wird, daß Kon-



formationsisomere nachzuweisen¹²⁻¹⁵) oder bei einer Aktivierungsschwelle von $\Delta G^{\ddagger} \sim 24$ kcal (36°) zu isolieren sind¹⁶). Im Einklang damit nehmen Nitrosamine das erste Proton ausschließlich am Sauerstoffatom zu **8** auf^{17,18}). Nimmt man hinzu, daß sich die „C-Analogen“, also die Formamide **9**, nach Meerwein¹⁹) glatt zu **10** O-alkylieren lassen,



so war zu erwarten, daß aus Nitrosaminen noch leichter die Alkoxy-diazonium-Salze **11** zu gewinnen sind. Diese Annahme hat sich bestätigt: Die Alkylierung der Nitrosamine zu **11** gelingt fast so allgemein wie die Nitrosierung der sekundären Amine.

Die vorliegende Mitteilung beschreibt die Synthese zahlreicher Alkoxy-diazonium-Salze²⁰) und ihre physikalischen Eigenschaften. Die vielfältige Reaktionsweise dieser Verbindungs-kategorie^{20b, 21, 22}) wird gesondert abgehandelt werden.

Synthesen

Alle Nitrosamine, die nach der üblichen Nitrit-Salzsäure-Methode aus sek. Aminen glatt zu gewinnen sind, lassen sich glatt alkylieren. Dazu zählen die aliphatischen, cycloaliphatischen, nichtaromatischen heterocyclischen sowie die aromatisch-aliphatischen Nitrosamine. Die zugrunde liegenden sek. Amine sind nach Standardmethoden zugänglich. Lediglich tert.-Butylanilin wurde durch Addition von tert.-Butylamin an Dehydrobenzol auf einem bequemeren Wege bereitet.

- 12) C. E. Looney, W. D. Phillips und E. L. Reilly, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6336 (1957).
- 13) H. W. Brown und D. P. Hollis, J. molecular Spectroscopy **13**, 305 (1964); G. J. Karabatsos und R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4373 (1964).
- 14) D. K. Harris, J. molecular Spectroscopy **15**, 100 (1965); K. R. Harris und R. A. Spragg, ebenda **23**, 158 (1967); Y. L. Chow, Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 75 (1967).
- 15) T. Axenrod und P. S. Pregosin, Chem. Commun. **1968**, 702.
- 16) A. Mannschreck, H. Münch und A. Mattheurs, Angew. Chem. **78**, 751 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 728 (1966).
- 17) S. J. Kuhn und J. S. McIntyre, Canad. J. Chem. **55**, 105 (1966).
- 18) W. S. Layne, H. H. Jaffé und H. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. **85**, 435 (1963).
- 19) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).
- 20) Bisherige Mittel.: ^{20a}) S. Hünig, L. Geldern und E. Lücke, Angew. Chem. **75**, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 327 (1963); ^{20b}) Rev. Chim. VII, 935 (1962).
- 21) Th. Eicher, S. Hünig und H. Hansen, Angew. Chem. **79**, 681 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 699 (1967).
- 22) Th. Eicher, S. Hünig und P. Nikolaus, Angew. Chem. **79**, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 700 (1967).

Zur Einführung der Alkylgruppe eignen sich alle Alkylierungsmittel, aus denen ein schwach nucleophiles Anion freigesetzt wird. Damit schälen sich folgende Darstellungsmethoden heraus:

1) Die Reaktion der Nitrosamine mit Trimethyl- oder Triäthylxonium-tetrafluoroborat²³⁾ in Methylene- oder Äthylenchlorid ist, wie die Tabellen zeigen, fast universell anwendbar. Die meist exotherme Umsetzung verläuft quantitativ. Ausbeuten unter 90% beruhen auf Isolierungsschwierigkeiten (leichte Löslichkeit, schlechte Kristallisation).

2) In kritischen Fällen und zur Einführung des Perchlorat-Anions kann das Nitrosamin mit Methyljodid und Silberperchlorat in Nitromethan²⁴⁾ alkyliert werden (Tabb. 1 und 2).

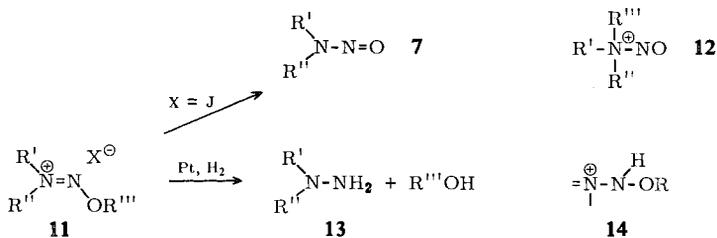
3) Die Alkylierung der (aliphatischen) Nitrosamine mit Dimethylsulfat verwirklichten unabhängig von uns *Hafner* und *Wagner*^{25a)} sowie *Schmidpeter*^{25b)}. Die Methode leidet unter der geringen Kristallisationsfreudigkeit der Methosulfate.

Die genannten Methoden sind auf die Einführung primärer Alkylgruppen beschränkt, d.h. vornehmlich zur *O*-Methylierung und *O*-Äthylierung geeignet. Aber auch die *O*-tert.-Butylierung ist durchführbar, wenn man z. B. mit tert.-Butylchlorid/Antimonpentachlorid arbeitet (Tab. 1).

In den Alkylierungsprodukten lassen sich die Anionen austauschen. Besonders glatt sind so die schwerlöslichen, gut kristallisierenden Tetraphenylborate darstellbar, die sich zur Charakterisierung der Alkoxy-diazenium-Salze eignen (Tabb. 1 und 2).

Strukturbeweis

Daß den neuen Kationen nicht die Struktur **12** zukommt (*N*-Alkylierung) geht bereits aus der glatten Alkylierbarkeit von Methyl-tert.-butyl- und tert.-Butyl-phenylnitrosamin hervor. Außerdem wird bei der Reaktion mit Jodid-Ionen²⁶⁾ oder Dimethylsulfid²⁵⁾ das Kation unter Rückbildung des eingesetzten Nitrosamins **7** entalkyliert, während aus **12** zumindest ein Gemisch von Nitrosaminen entstehen müßte.



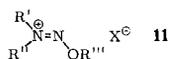
²³⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, J. prakt. Chem. **147**, 257 (1937); **159**, 83 (1940).

²⁴⁾ G. A. Olah in Friedel Crafts and related Reactions II, S. 656, Interscience Publishers Wiley, New York 1964.

²⁵⁾ ^{25a)} K. Hafner und K. Wagner, Angew. Chem. **75**, 1104 (1963); ^{25b)} A. Schmidpeter, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1421.

²⁶⁾ s. die folgende Mittel.

Die katalytische Hydrierung stützt ebenfalls Formel **11**, da das dem Nitrosamin entsprechende Dialkylhydrazin **13** entsteht^{20b)}. Schließlich sind z.B. die durch Methylierung des Methyl-tert.-butyl-nitrosamins und durch tert.-Butylierung des Dimethylnitrosamins erzeugten Salze (**11e** und **11p**) nicht identisch. Wenn – wie meist – R' oder R'' Wasserstoff trägt, wäre eine isomere Struktur mit dem Element **14** denkbar. Doch auch diese scheidet aus, da Alkoxy-diazonium-Salze, in denen weder R' noch R'' über α -H-Atome verfügen, gleichartige Eigenschaften besitzen. In keinem Falle treten NH-Banden im IR-Spektrum auf, das übrigens nicht in Kaliumbromid aufgenommen werden kann: Das Bromid-Ion entalkyliert ebenfalls, sodaß das Spektrum der Nitrosamine erscheint. Außerdem stehen die NMR-Spektren im vollen Einklang mit **11**.

Tab. 1. Spektroskopische Daten aliphatischer Alkoxy-diazonium-Salze **11**

Nr.	R'	R''	R'''	N=N ^{a)} [cm ⁻¹]	λ_{max} (e) [nm]	Chemische Verschiebung ppm (τ) ^{b)}		
						R'	R''	R'''
11a^{c)}	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	1575	217 (7260) ^{d)}	5.88	6.17	4.90 ^{e)}
11b^{c)}	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	1560	—	5.54	5.65	5.22 ^{e)}
11c^{f)}	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	1570	— ^{g)}	6.00	6.15	5.50 ^{h)}
11d^{e)}	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	C ₂ H ₅	1550	225 (7120) ^{d)}	5.10	4.83	4.85 ^{e)}
11e^{c)}	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	1545	217 (7980) ^{h)}	—	6.16	5.17 ^{e)}
11f^{c)}	(CH ₃) ₃ C	C ₂ H ₅	CH ₃	1548	220 (7600) ^{h)}	—	5.65	5.20 ^{e)}
11g^{c)}	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	1530	286 (392) Sch ^{h)} 224 (6750) Sch	—	4.40	5.17 ⁱ⁾
11h^{c)}	—	—[CH ₂] ₄ —	C ₂ H ₅	1580	222 (7780) ^{d)}	5.3—6.0	—	4.90 ^{e)}
11i^{c)}	—	—[CH ₂] ₅ —	C ₂ H ₅	1560	226 (8680) ^{d)}	5.50—5.80	—	4.95 ^{e)}
11j^{f)}	—	—[CH ₂] ₅ —	C ₂ H ₅	1540	— ^{g)}	5.77—6.09	—	5.10 ^{h)}
11k^{c)}	—	—[CH ₂] ₆ —	C ₂ H ₅	1540	223 (7820) ^{d)}	5.30—5.90	—	4.90 ^{e)}
11l^{c)}	—	—[CH ₂] ₂ —O—[CH ₂] ₂ —	C ₂ H ₅	1560	260 (4850) ^{d)} 216 (3990)	5.30—5.50	—	4.82 ^{e)}
11m^{h)}	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	1540	295 (1600) ^{h)} 240 (5750) 205 (19000)	4.46	4.56	5.15 ^{h)}
11n^{f)}	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	—	— ^{g)}	4.81	4.95	5.50 ^{h)}
11o^{c)}			C ₂ H ₅	—	299 (8230) ^{d)} 245 (5760) Sch	4.64	5.40	4.85 ^{h)}
11p^{k)}	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	1560	270 (9040) ^{h)} 223 (9060) Sch 220 (9300)	5.59	5.94	— ^{l)}

a) In Nujol.

b) Chemische Verschiebung der Protonen, die an einem zu den Heteroatomen α -ständigen C-Atom haften.

c) X[⊖] = Tetrafluoroborat.

d) In CH₃OH.

e) In D₂O, TMS extern.

f) X[⊖] = Tetraphenylborat.

g) Endabsorption des Tetraphenylborat-Anions ab 275 nm.

h) In CH₃CN.

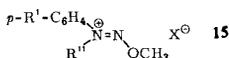
i) In CDCl₃.

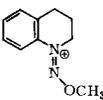
j) X[⊖] = Perchlorat.

k) X[⊖] = Hexachloroantimonat.

l) In Benzonitril.

Tab. 2. Spektroskopische Daten aliphatisch-aromatischer Alkoxy-diazenium-Salze 15



Nr.	R	R''	λ_{max} (ϵ) ^{a)} [nm]	Chemische Verschiebung ppm (τ) ^{a,b)}	
				R''	OCH ₃
15 a ^{c)}	OCH ₃	CH ₃	360 (9000)	5.80	5.09
15 b ^{c)}	CH ₃	CH ₃	320 (8200)	5.78	5.06
15 c ^{c)}	Cl	CH ₃	314 (8300)	5.77	5.02
15 d ^{c)}	F	CH ₃	306 (6800)	5.72	5.02
15 e ^{c)}	H	CH ₃	300 (7600)	5.76	5.03
15 f ^{c)}	NO ₂	CH ₃	287 (11600)	5.71	4.94
15 g ^{c)}	H	(CH ₃) ₂ CH	290 (2400) 223 (7200)	4.92	5.24
15 h ^{c)}	H	(CH ₃) ₃ C ^{d)}	295 (1700) Sch 259 (8500) 225 (4800) Sch	—	5.25
15 i ^{c)}	H	CH ₃	302 (7300)	6.02	5.20
15 j ^{c)}	NO ₂	CH ₃ ^{f)}	288 (10800)	5.98	5.10
15 k ^{g)}			314 (8750) 232 (3060) 237 (3400)	4.84—4.28	
15 l ^{c)}			321 (8760) 225 (5500) Sch	5.55	5.10

a) In Acetonitril.

b) Chemische Verschiebung der Protonen, die an einem zu den Heteroatomen α -ständigen C-Atom haften.c) X[⊖] = Tetrafluorborat.d) Auch *o*-Äthylverbindung im Versuchsteil.e) X[⊖] = Tetrphenylborat.f) Auch *o*-Verbindung im Versuchsteilg) X[⊖] = Perchlorat.

Eigenschaften der Alkoxy-diazenium-Salze

a) Allgemeines

Unter Feuchtigkeitsausschluß sind die meisten der isolierten Salze monatelang lagerfähig. Die Stabilität nimmt ab, wenn durch die Natur von R' oder R'' α -ständiger Wasserstoff acidifiziert ist. Dieser Effekt zeigt sich auch in Lösung. Aliphatische Alkoxy-diazenium-Salze lassen sich unzersetzt in Wasser lösen, während aromatisch-aliphatische langsam angegriffen werden. Aprotische Lösungsmittel wie Acetonitril und Methylenchlorid sind gut geeignet, doch treten auf Zusatz von Basen in allen Fällen rasch irreversible Umwandlungen ein.

b) Spektroskopische Daten

IR-Spektren

Alle Alkoxy-diazenium-Salze vom Typ **11** weisen eine charakteristische Bande bei 1540–1575/cm auf (Tab. 1). Ein aromatischer Rest (Typ **15**, Tab. 2) schwächt die Bande stark ab und verschiebt sie nach etwa 1510/cm, so daß ihr Erscheinen wegen der Aromatenbande bei rund 1500/cm in mehreren Fällen fraglich ist. Die Bande kann

der N—N-Valenzschwingung zugeordnet werden, wenn man ihr einen hohen Doppelbindungscharakter — entsprechend der benutzten Registrierformeln — zuschreibt. Die Stereoisomerie von Nitrosaminen^{12–16} ist Folge eines gewissen Doppelbindungscharakters der N—N-Bindung; es ist zu erwarten, daß deren N—N-Valenzschwingung bei rund 1035–1090/cm²⁷) durch die *O*-Alkylierung stark nach höheren Frequenzen verschoben wird und selbst die der Diazoäther (ungefähr 1510/cm)²⁸) übertrifft.

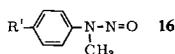
Gleichzeitig ist zu erwarten, daß die N—O-Schwingung der Nitrosamine bei 1430–1460/cm²⁷) infolge Doppelbindungsverlust in den Alkoxy-diazenium-Salzen nach niederen Frequenzen rückt. In Analogie zur N—O-Schwingung der Oxime²⁹) kommt der Bereich 1000–1200/cm in Frage. Schaltet man die intensive Absorption von BF₄[⊖] und ClO₄[⊖] in diesem Bereich durch Verwendung von SbCl₆[⊖] oder B(C₆H₅)₄[⊖] als Anion aus, so zeigt sich tatsächlich noch eine intensive Bande (z. B. bei **11c**). Eine ¹⁵N-Markierung dürfte die Zuordnung zur NO-Schwingung bestätigen.

UV-Spektren

Auch die UV-Spektren der Nitrosamine ändern sich durch die *O*-Alkylierung durchgreifend. Verständlicherweise verschwindet der n→π*-Übergang der aliphatischen Nitrosamine bei 360 nm (ε ≈ 100)³⁰), während der π→π*-Übergang bei 220 nm (ε ≈ 7000)³⁰) mit leicht erhöhter Intensität erhalten bleibt (Tab. 1). Im Gegensatz zu den gelben bis orangefarbenen Nitrosaminen sind also Alkoxy-diazenium-Salze farblos³¹).

Aufschlußreich ist ein Vergleich der Nitrosamine **16a–e** (Tab. 3)³²) mit den zugehörigen Alkoxy-diazenium-Salzen **15a–e** (Tab. 2). Die erhebliche bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande beim Wechsel von **15e** nach **15a** findet sich im verstärkten Maße beim n→π*-Übergang der Reihe **16e–16a**, während hier der π→π*-Übergang kaum vom Substituenten beeinflusst wird.

Tab. 3. Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Nitrosamine **16** in Acetonitril



Nr.	R'	λ (nm)	ε · 10 ⁻³	λ (nm)	ε · 10 ⁻³
16a	OCH ₃	273	8.9	470	1.8
16b	CH ₃	275	7.8	440	1.7
16c	Cl	274	9.9	375	7.6
16d	F	270	7.1	377	0.2
16e	H	268	6.2	370	1.9

²⁷) R. L. Williams, R. J. Pace und G. J. Jeacocke, Spectrochim. Acta **20**, 225 (1964).

²⁸) W. Lüttke und R. Kübler, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **1963**, 672.

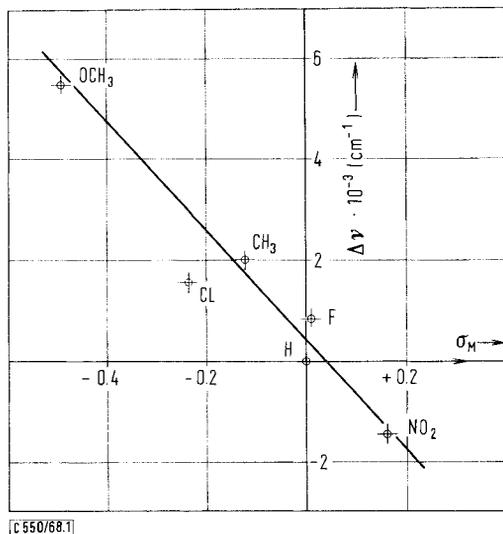
²⁹) Persönliche Mittel. von Prof. Dr. W. Lüttke, Göttingen.

³⁰) H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, S. 118, Wiley, London 1962.

³¹) Ausnahme: **11c**, **j**, **n** und **15a**, **i** sind schwach gelb, **15j** ist rot.

³²) Wegen der besonders starken Rückwirkung der NO₂-Gruppe auf den Benzolkern¹⁸) und dem Fehlen des n→π*-Überganges bleibt **16f** außer Betracht.

Es profitieren also in beiden Fällen die Anregungen der stark polaren Gruppen von einer stärkeren Donatorwirkung des aromatischen Restes. Die damit verbundene Verkleinerung der Anregungsenergie durch z. B. *p*-OCH₃-Gruppen wird zumindest im Falle von **15** vorwiegend durch einen energiereicheren Grundzustand bewirkt. Das geht sowohl aus der Lage der Charge Transfer-Bande mit Jodid-Ionen³³⁾ und dem polarographischen Halbstufenpotential³³⁾ als auch aus den HMO-Berechnungen³³⁾ hervor.



Absorptionsmaxima der Alkoxy-diazonium-Salze **15a–f** in Abhängigkeit von ihren σ_M -Werten³⁵⁾

Die Bandenverschiebungen lassen sich gut mit der Hammett-Beziehung darstellen, wenn man nach *Rao*³⁴⁾ Differenzen der Bandenmaxima gegen einen Standard (hier **15e** und **16e**) mit den Taftschen σ_M -Werten³⁵⁾ in Beziehung setzt (Abb. 1). Für Fluor muß allerdings der „normale“ σ -Wert + 0.068 eingesetzt werden, weil hier neben dem mesomeren der induktive Effekt die Anregungsenergie erheblich beeinflusst³⁶⁾.

NMR-Spektren

Da bereits die Nitrosamine **7** wegen ihres gewinkelt-planaren Baues zwei verschiedene Signale für die α -H-Atome liefern^{12–15)}, ist es verständlich, daß bei den entsprechenden Alkoxy-diazonium-Salzen drei Signale auftreten (Tab. 1). Durch Austausch einer *O*-Methyl- gegen eine *O*-Äthylgruppe bei gleicher *N*-Substitution läßt sich das *O*-Alkylsignal leicht erkennen. Es erscheint bei rein aliphatischer *N*-Substitution stets bei niedrigstem Feld (Tab. 1). Von den beiden Signalen für die *N*-Substituenten, die sich nur um 0.7–1.2 ppm unterscheiden, ist das bei höherem Feld

³³⁾ *S. Hünig* und *H. Hansen*, Chem. Ber. **102**, 2109 (1969), nachstehend.

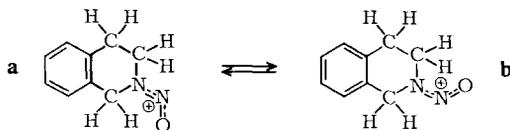
³⁴⁾ *C. N. R. Rao*, Chem. and Ind. **1956**, 666; **1957**, 1239; vgl. l. c.³⁰⁾, S. 259.

³⁵⁾ *R. W. Taft* und *J. C. Lewis*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2436 (1958).

³⁶⁾ *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organ. Chemie, S. 251, Verlag Chemie, Weinheim 1962.

auftretende dem zur *O*-Alkylgruppe *cis*-ständigen *N*-Alkylrest zuzuschreiben, sofern er mindestens zwei α -H-Atome aufweist. Die Zuordnung folgt aus dem Verhalten der tert.-Butyllderivate **11e**, **f** und **g**, in denen der kleinere Alkylrest mit Sicherheit in *cis*-Stellung zur *O*-Alkylgruppe gedrängt wird.

Außerdem gelten für aliphatische Nitrosamine ganz analoge¹³⁾, durch Isotopenmarkierung gesicherte¹⁵⁾ Zuordnungen. Aus diesen folgt außerdem, daß für α -Methinprotonen gerade das Umgekehrte gilt. Diese Vertauschung ist auch für **11d** ohne näheren Beweis übernommen worden, da die Nitrosamin-Signale in den Alkoxydiazonium-Salzen durchweg um 0.8–1.2 ppm nach niederem Felde verschoben sind, was ungefähr einer Ladungsänderung von ± 0 auf $+1$ entspricht³⁷⁾. Die für das vom Tetrahydroisochinolin abgeleitete Alkoxydiazonium-Salz **11o** (Tab. 1) angegebene Konfiguration dürfte weitgehend sicher sein: Das zugrunde liegende Nitrosamin existiert als Stereoisomerengemisch **a** \rightleftharpoons **b**, in dem **a** mit 70% Anteil weit überwiegt. Das isolierte Alkoxydiazonium-Salz ist sterisch einheitlich und dürfte sich von **a** ableiten.



Die oben genannten Regeln für die sterische Zuordnung sind bei den Alkyl-aryl-diazonium-Salzen der Tab. 2 nicht anwendbar. Die getroffene Zuordnung stützt sich auf folgende Befunde: Variiert man die Größe der *N*-Alkylgruppe (= R''), so erscheint das NMR-Signal der *O*-Methylgruppe bei $\tau \approx 5.05$ ppm, wenn $R'' =$ Methyl oder Äthyl ist. Wird R'' auf Isopropyl oder tert.-Butyl vergrößert, so rückt das OCH_3 -Singulett auf den Wert von $\tau = 5.24$ ppm. Dieser Sprung zeigt an, daß ein sterischer Effekt und nicht der Feldeffekt der Alkylgruppen erfaßt wird, zumal **15g** einmal in einer Form gefaßt wurde, bei der das OCH_3 -Signal mit $\tau = 5.05$ und 5.24 ppm (Summe 3H) auftrat. Man kann also allgemein sagen, daß in Alkyl-aryl-diazonium-Salzen **15** R'' und *N*-Methoxy benachbart stehen.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist der Einfluß des *p*-Phenyl-Substituenten in **15a–f** auf die Lage der Signale von R'' und NOCH_3 erstaunlich gering. Das $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signal bewegt sich innerhalb 5 Hz, das OCH_3 -Signal innerhalb 9 Hz. Der Substituenteneffekt erfüllt die Beziehung $\tau_{\text{H}} = 0.40 \sigma_{\text{I}} + 0.70 \sigma_{\text{M}}$ für *p*-Phenylprotonen³⁸⁾. Dem Ergebnis kommt jedoch wegen der Kleinheit des Effektes wenig Aussagekraft zu. Der geringe Einfluß des *p*-Substituenten spiegelt sich in der minimalen Änderung der nach Hückel berechneten Elektronendichten³³⁾ am N^{\oplus} -Atom ($q = 1.493 - 1.487$) und am O-Atom ($q = 1.690 - 1.581$) für **15a–f**. In den zugrunde liegenden Nitrosaminen wirken die *p*-Substituenten noch weniger auf die *N*- CH_3 -Gruppe: Dem NMR-Signal bei $\tau = 6.62 - 6.57$ ppm (202.8–205.7 Hz) entspricht eine berechnete Elektronendichte³³⁾ am N-Atom von $q = 1.700 - 1.698$.

³⁷⁾ H. J. Friedrich, unveröffentlichte Arbeiten.

³⁸⁾ H. Güsten und M. Salzwedel, Tetrahedron [London] **23**, 173 (1967).

Wir danken Prof. Dr. E. Fahr, Doz. Dr. Th. Eicher, Dr. H. Quast und Dr. D. Scheutzw für Anregungen und Diskussionen, Frau M. Bischoff und Herrn W. Brenninger für technische Hilfe, Frau A. Kämpf für die N-Analysen. Für großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rhein.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi im Röhrchen gemessen. Analysen: Stickstoffanalysen wurden im Chemischen Institut der Universität angefertigt, C, H, N-Analysen außerdem von der Fa. Beetz, Kronach. BF₄-Bestimmungen wurden nach Kniese³⁹⁾ durchgeführt. IR-Spektren wurden mit den Geräten der Fa. Perkin Elmer Infracord 137 NaCl und IR 21 gemessen. Die Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich nahmen wir mit dem UV-Spektrophotometer Cary 14 der Applied Physics Corporation auf. Die Substanzen wurden direkt in eichfähige Kölbchen eingewogen und unmittelbar vor der Messung mit Acetonitril bzw. Methanol aufgefüllt. NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 60 gemessen, Tetramethylsilan als interner Standard verwendet.

Lösungsmittel: Acetonitril: Vortrocknung mit Kaliumcarbonat, mehrmalige Destillation über Phosphorpentoxid und Fraktionierung unter Stickstoff über eine Kolonne bis zur spektroskopischen Reinheit. Das Solvens wird in dunklen Flaschen unter Stickstoff aufbewahrt. Methylenchlorid und Äthylenchlorid: Vortrocknen mit Calciumchlorid, anschließende Destillation über Phosphorpentoxid.

Ausgangsmaterialien: Die Darstellung der Nitrosamine ist in der Literatur beschrieben. Abweichend davon⁴⁰⁾ wurden die Nitrosamine des Pyrrolidins, des Piperidins und des Hexamethylenimins unter Verwendung eines nur geringen Überschusses (1%) an Schwefelsäure bei 70° hergestellt, Diisopropylnitrosamin in Analogie zum Diäthylnitrosamin.

N-tert.-Butyl-benzylamin (in Anlehnung an l. c.⁴¹⁾): Zu 2 Mol *tert.-Butylamin* (146 g) in 24 ccm Benzol läßt man unter Rühren bei Rückfluß 1 Mol *Benzylchlorid* (126.5 g) und 120 g 33proz. *Natronlauge* (1 Mol) tropfen und erhitzt noch 12 Stdn. auf 50→130°. Man filtriert, trennt die wäbr. Phase ab und äthert sie noch zweimal mit je 50 ccm aus. Nach Trocknen über KOH und Na₂SO₄ wird fraktioniert. Sdp.₁₄ 116–117°, Ausb. 145 g (89%).

N-Nitroso-N-tert.-butyl-benzylamin (nach l. c.⁴¹⁾): Zu 81.5 g *N-tert.-Butyl-benzylamin* (0.5 Mol) in 95 ccm Wasser fügt man unter Rühren und Kühlen 50 ccm konz. *Salzsäure* (0.5 Mol) und dann 50 ccm *Eisessig*. Anschließend tropft man bei 25–35° eine Lösung von 90 g NaNO₂ in 150 ccm Wasser langsam zu und rührt anschließend noch 1 Stde. Man trennt das abgeschiedene feste *Nitrosamin* ab und extrahiert die wäbr. Phase, der man vorher 200 ccm 10*n* NaOH bei Eiskühlung zugesetzt hat, noch zweimal mit Äther, trocknet über Na₂SO₄ und rotiert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird durch Feststoffdestillation gereinigt: Sdp.₁₄ 150–151°, 90.7 g (94%) blaßgelber Kristalle vom Schmp. 53–54°.

C₁₁H₁₆N₂O (192.2) Ber. C 68.71 H 8.38 N 14.57 Gef. C 68.66 H 7.81 N 14.67

UV (CH₃OH): λ_{max} 355 nm (ε 47); 230 (6200) Sch.

NMR (CH₃OH): τ 8.50 (9H, s); 5.25 (2H, s); 3.20–2.67 (5H, m).

N-Nitroso-tetrahydroisochinolin: 26.6 g *Tetrahydroisochinolin* (20 mMol) und 20.0 g Eis werden mit einem Gemisch von 10.0 g konz. *Schwefelsäure* und 25 g Eis versetzt. Die Temp.

³⁹⁾ W. Kniese, Dissertat., Univ. Marburg 1963.

⁴⁰⁾ L. Knorr, Liebigs Ann. Chem. **221**, 298 (1883).

⁴¹⁾ D. F. Heath und A. R. Mattocks, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4226.

steigt dabei auf 50°. Anschließend wird mit 14.0 g NaNO_2 in 20 ccm Wasser bei 50–70° in 30 Min. nitrosiert. Beim Abkühlen scheidet sich die Nitrosoverbindung nach 1 Stde. fest ab. Sie wird gut mit Wasser gewaschen. Nach Tieftemperaturkristallisation aus Toluol Schmp. 52.5–54° (Lit.⁴²): 21–27°). Nach dem NMR-Spektrum liegt die Nitrosoverbindung als *cis-trans*-Isomergemisch vor: 30% *trans*, 70% *cis*, bezogen auf die Benzylprotonen.

NMR (CDCl_3): τ 7.07 (t, $J = 6$ Hz), 6.97 (t, $J = 6$ Hz) zusammen 2H; 6.20 Ar- CH_2 - CH_2 *cis* (t, $J = 6$ Hz), 5.55 Ar- CH_2 - CH_2 *trans* (t, $J = 6$ Hz) zusammen 2H; 5.25 Ar- CH_2 *cis* (s), 4.68 Ar- CH_2 *trans* (s) zusammen 2H; 2.95–2.70 (m, 4H).

[2-Brom-äthyl]-phenyl-nitrosamin: Zu 5.60 g *N*-[2-Brom-äthyl]-anilinhydrobromid⁴³ (20 mMol) in 40 ccm Wasser und 5 ccm 65proz. Bromwasserstoffsäure wird bei 0° unter Rühren eine Lösung von 1.38 g Natriumnitrit (20 mMol) in 15 ccm Wasser getropft. Es tritt sofort eine Trübung auf, nach 10 Min. ist eine zweite Phase entstanden. Es wird 15 Min. nachgerührt, 3 mal mit je 40 ccm Äther ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 3.40 g (75%) eines roten Öls. Ein Reinigungsversuch wurde nicht unternommen, da sich die Substanz schon bei kurzem Stehenlassen dunkel färbte. Man verarbeitete sie sofort zu **15k** weiter.

tert-Butylamin: 20.6 g Phenyllithium (0.246 Mol) in 250 ccm Äther werden zu einer siedenden Lösung von 34.0 g Brombenzol (0.216 Mol) und 150 g *tert*-Butylamin (2.06 Mol) in 200 ccm Äther getropft. Es fällt ein Niederschlag aus, die Lösung färbt sich langsam gelb. Es wird 16 Stdn., bei einem zweiten Versuch 5 Stdn., weiter erhitzt, dann der Äther und überschüss. Butylamin unter leichtem Vak. abgezogen, der feste Rückstand mit 250 ccm Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase mit 3 mal 50 ccm Äther ausgezogen. Aus der äther. Phase wird das Amin mit 4*n* HCl extrahiert, die wäbr. Phase abgetrennt, mit NaOH alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers wird i. Vak. destilliert. Sdp.₁₄ 91–94° (Lit.⁴⁴): Sdp._{19.5} 92–93°; Ausb. 15.2 g (42%).

Darstellung von 2-Alkoxy-1,1-dialkyl-diazonium-tetrafluorboraten

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von a Mol Triäthylxonium-tetrafluorborat in b ccm absol. Äthylchlorid werden c Mol Nitrosamin gegeben. Die Reaktion setzt nach dem Umschütteln mehr oder weniger heftig ein und führt zur Trennung in zwei Schichten oder direkt zur Abscheidung von Kristallen, die nach halbtägigem Stehenlassen bei –20° abfiltriert werden. Entstehen zwei Schichten, so wird die untere Schicht zweimal mit Isopropylalkohol gewaschen und dann in Isopropylalkohol-Suspension unter Eiskühlung zur Kristallisation gebracht. Zur Vervollständigung der Kristallisation hält man dann noch über Nacht bei –20°. Anschließend wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und 2 mal mit Äther gewaschen. Alle Verbindungen lassen sich bei –60 bis –70° aus Aceton als Nadeln ausfrieren.

Überführung von Alkoxy-diazonium-tetrafluorboraten in die entsprechenden Tetraphenylborate

Allgemeine Vorschrift: Zu 10 mMol Alkoxy-diazonium-tetrafluorborat in Wasser wird bei 5° langsam eine filtrierte Lösung von 10 mMol Natriumtetraphenylborat in 30 ccm Wasser getropft. Das Alkoxy-diazonium-tetraphenylborat scheidet sich sofort als gelber Niederschlag ab, der durch Umfällen aus Acetonitril/Äther leicht gereinigt werden kann.

⁴² L. G. Yudin, V. A. Budylin und A. N. Kost, *Metody Polucheniya Khim. Reaktivov i. Preparatov* **11**, 65 (1964), C. A. **64**, 19551g (1966).

⁴³ W. M. Pearlman, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 871 (1948).

⁴⁴ W. J. Hickinbottom, *J. chem. Soc. [London]* **1933**, 946.

Darstellung von 2-Alkoxy-1-alkyl-1-aryl-diazenium-tetrafluorboraten

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 2-Methoxy-1-alkyl-1-aryl-tetrafluorboraten: Zu einer Suspension von a mMol *Trimethyloxonium-tetrafluorborat* in b ccm absol. Äthylenchlorid wird auf einmal eine Lösung von a' mMol *Nitrosamin* in b' ccm absol. Äthylenchlorid gegeben. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird d Std. bei 20° gerührt. Fällt das Reaktionsprodukt aus, so wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äthylenchlorid oder Methylchlorid gewaschen, andernfalls wird das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. abgezogen und der kristalline Rückstand durch Umfällen aus Acetonitril/Äther oder Aceton/Äther unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt.

2-Äthoxy-1.1-dimethyl-diazenium-tetrafluorborat (IIa): a = 51 mMol, b = 5 ccm, c = 50 mMol *Dimethylnitrosamin*⁴⁵⁾; gibt zwei Schichten. Ausb. 8.41 g (88%), Schmp. 36° (Aceton).

UV: Tab. 1.

IR (Nujol): 1575/cm.

NMR (D₂O, TMS extern): τ 8.50 (t, 3H, J = 7 Hz); 6.17 (s, 3H); 5.88 (s, 3H); 4.90 (q, 2H, J = 7 Hz).

C₄H₁₁N₂O]BF₄ (189.9) Ber. C 25.29 H 5.84 N 14.75 BF₄ 45.7
Gef. C 26.21 H 5.40 N 15.01 BF₄ 45.8

2-Methoxy-1.1-diäthyl-diazenium-tetrafluorborat (IIb): a = 51 mMol *Trimethyloxonium-tetrafluorborat*, b = 30 ccm, c = 49 mMol *Diäthylnitrosamin*⁴⁵⁾. Das Solvens wird i. Vak. abgezogen, und zum Rückstand werden 50 ccm Isopropylalkohol gegeben. Es entstehen zwei Schichten. Ausb. 78.0 g (77%). Die Substanz ist bei Raumtemp. ein Öl. Es gelang nicht, das Salz weiter zu reinigen. — IR: Tab. 1.

UV (CH₃OH): λ_{max} 220 nm (ε 3820).

NMR (D₂O, TMS extern): τ 8.55 (t, 6H, J = 7 Hz); 5.54 (q, J = 7 Hz), 5.65 (q, J = 7 Hz) zusammen 4H; 5.22 (s, 3H).

2-Methoxy-1.1-diäthyl-diazenium-tetraphenylborat (IIc): Ausb. 3.90 g (89%), Schmp. 144–148°. — IR und UV: Tab. 1.

NMR (CH₃CN): τ 6.15 (q, J = 7 Hz), 6.00 (q, J = 7 Hz) zusammen 4H; 5.50 (s, 3H); 3.22–2.50 (m, 20H).

C₅H₁₃N₂O]BC₂₄H₂₀ (436.4) Ber. C 79.81 H 7.62 N 6.42 Gef. C 80.26 H 7.38 N 6.65

2-Äthoxy-1.1-diisopropyl-diazenium-tetrafluorborat (II d): a = 41 mMol, b = 230 ccm, c = 1.39 mMol *Diisopropylnitrosamin*⁴⁵⁾. Bei Zusatz von 50 ccm Äther scheidet sich das Salz kristallin ab. Ausb. 8.75 g (91%), Schmp. 69–70° (Aceton). — IR und UV: Tab. 1.

NMR (D₂O, TMS extern): τ 8.48 (d, J = 7 Hz), 8.46 (t, J = 7 Hz), 8.45 (d, J = 7 Hz) zusammen 15 Protonen; 5.10 (sep, J = 7 Hz), 4.85 (q, J = 7 Hz), 4.83 (sep, J = 7 Hz) zusammen 4 Protonen.

C₈H₁₉N₂O]BF₄ (246.0) Ber. C 39.05 H 7.78 N 11.38 Gef. C 39.76 H 7.84 N 11.51

2-Methoxy-1-methyl-1-tert.-butyl-diazenium-tetrafluorborat (IIe): a = 100 mMol, b = 40 ccm, c = 100 mMol *Methyl-tert.-butyl-nitrosamin*⁴¹⁾. Das Salz fällt kristallin an. Aus dem Filtrat wird durch 150 ccm Äthanol weiteres Alkoxydiazeniumsalz ausgefällt. Ausb. 19.4 g (88%), Schmp. 114–115° (Methylenchlorid/Äther). — IR und UV s. Tab. 1.

NMR (D₂O, TMS extern): τ 5.17 (s, 3H); 6.16 (s, 3H); 8.34 (s, 9H).

C₆H₁₅N₂O]BF₄ (218.0) Ber. C 33.06 H 6.94 N 12.85 Gef. C 33.40 H 7.05 N 12.97

⁴⁵⁾ A. J. Vogel, *Practical org. Chem.*, 3. Aufl., S. 426, Longmans, Green and Co, London, New York, Toronto 1959.

2-Methoxy-1-äthyl-1-tert.-butyl-diazenium-tetrafluorborat (II f): a = 100 mMol, b = 40 ccm, c = 100 mMol *Äthyl-tert.-butyl-nitrosamin*. Aufarbeitung wie bei **II e**. Ausb. 19.6 g (84%), Schmp. 100–101° (Methylenchlorid/Äther). — IR und UV: Tab. 1.

NMR (D₂O, TMS extern): τ 5.20 (s, 3H); 5.65 (q, 2H, *J* = 7 Hz); 8.33 (s, 9H); 8.75 (t, 3H, *J* = 7 Hz).

C₇H₁₇N₂O]BF₄ (232.0) Ber. C 36.23 H 7.38 N 12.07 Gef. C 36.42 H 6.53 N 12.04

2-Äthoxy-1-methyl-1-tert.-butyl-diazenium-tetrafluorborat: a = 100 mMol *Triäthylxonium-tetrafluorborat*, b = 20 ccm, a' = 100 mMol *Methyl-tert.-butyl-nitrosamin*, b' = 20 ccm, d = 2 Stdn. Ausb. 21.5 g (93%), Schmp. 115–117° (Acetonitril/Äther).

NMR (CHCl₃): τ 8.42 (t, 3H); 8.33 (s, 9H); 6.21 (s, 3H); 4.84 (q, 2H).

C₇H₁₇N₂O]BF₄ (232.0) Ber. C 36.24 H 7.39 N 12.08 BF₄ 37.42
Gef. C 36.17 H 7.37 N 12.74 BF₄ 37.55

2-Methoxy-1-tert.-butyl-1-benzyl-diazenium-tetrafluorborat (II g): a = 100 mMol, b = 20 ccm, c = 100 mMol *tert.-Butyl-benzyl-nitrosamin*⁴⁶⁾. Die klare Lösung wird bei –78° tropfenweise mit insgesamt 100 ccm Äther versetzt. Das Salz scheidet sich beim Anreiben kristallin ab. Ausb. 26.2 g (89%), Schmp. 69–70° (Methylenchlorid/Äther). — IR und UV: Tab. 1.

NMR (CDCl₃): τ 5.17 (s, 3H); 4.40 (s, 2H); 8.30 (s, 9H); 2.95–2.50 (m, 5H).

C₁₂H₁₉N₂O]BF₄ (294.1) Ber. C 49.00 H 6.51 N 9.53 Gef. C 48.83 H 6.10 N 9.64

2-Äthoxy-1.1-tetramethylen-diazenium-tetrafluorborat (II h): a = 1.59 Mol, b = 250 ccm, c = 1.58 Mol *N-Nitroso-pyrrolidin*⁴⁰⁾. Es erfolgt heftige Reaktion unter Schichttrennung. Die untere Phase wird mit Äther gewaschen, da mit Isopropylalkohol Zersetzung eintritt, und in Äthersuspension zur Kristallisation gebracht. Ausb. 260 g (77%), Schmp. 66–67° (Aceton). — IR und UV: Tab. 1.

NMR (D₂O, TMS extern): τ 8.45 (t, 3H, *J* = 7 Hz); 7.90–7.60 (m, 4H); 6.0–5.3 (m, 4H); 4.90 (q, 2H, *J* = 7 Hz).

C₆H₁₃N₂O]BF₄ (215.9) Ber. C 33.37 H 6.07 N 12.97 BF₄ 40.2
Gef. C 33.26 H 6.32 N 13.14 BF₄ 40.6

2-Äthoxy-1.1-pentamethylen-diazenium-tetrafluorborat (II i): a = 1.66 Mol, b = 150 ccm, c = 1.42 Mol *N-Nitroso-piperidin*⁴⁰⁾. Es werden zwei Schichten gebildet. Ausb. 307 g (94%), Schmp. 47–48° (Aceton). — IR und UV: Tab. 1.

NMR (D₂O, TMS extern): τ 8.50 (t, 3H, *J* = 7 Hz); 8.30–7.80 (m, 6H); 5.80–5.50 (t, 4H, *J* = 6 Hz); 4.95 (q, 2H, *J* = 7 Hz).

C₇H₁₅N₂O]BF₄ (230.0) Ber. C 36.55 H 6.57 N 12.18 BF₄ 37.47
Gef. C 36.65 H 6.46 N 12.51 BF₄ 38.13

2-Äthoxy-1.1-pentamethylen-diazenium-tetraphenylborat (II j): Ausb. 4.10 g (91%), Schmp. 124–128°. — IR und UV: Tab. 1.

C₇H₁₅N₂O]BC₂₄H₂₀ (452.3) Ber. C 82.30 H 7.81 N 6.19 Gef. C 80.04 H 7.18 N 6.13

NMR (CH₃CN, TMS extern): τ 6.09–5.77 (m, 4H); 5.10 (q, 2H); 3.22–2.50 (m, 20 H).

2-Äthoxy-1.1-hexamethylen-diazenium-tetrafluorborat (II k): a = 1.72 Mol, b = 170 ccm, c = 1.46 Mol *N-Nitroso-hexamethylenimin*⁴⁰⁾. Es tritt heftige Reaktion unter Abscheidung von Nadeln ein. Ausb. 342 g (96%), Schmp. 99–100° (Aceton). — IR und UV: Tab. 1.

⁴⁶⁾ N. Bortnick und C. S. Luskin, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4039 (1956).

NMR (D₂O, TMS extern): τ 8.47 (t, $J = 7$ Hz), 8.60–7.70 (m) zusammen 11H; 5.90–5.30 (m, 4H); 4.90 (q, 2H, $J = 7$ Hz).

C₈H₁₇N₂O]BF₄ (244.0) Ber. C 39.37 H 7.02 N 11.48 Gef. C 39.79 H 6.58 N 11.17

N-Äthoxyimino-morpholinium-tetrafluorborat (**11i**): a = 0.14 Mol, b = 15 ccm, c = 0.12 Mol *N*-Nitroso-morpholin⁴⁰⁾. Unter Erwärmung scheiden sich sofort Nadeln ab. Ausb. 23.2 g (86%), Schmp. 97–98° (Aceton). – IR und UV: Tab. 1.

NMR (D₂O, TMS extern): τ 8.43 (t, 3H, $J = 7$ Hz); 6.00–5.70 (m, 4H); 5.50–5.30 (m, 4H); 4.82 (q, 2H, $J = 7$ Hz).

C₆H₁₃N₂O₂]BF₄ (231.9) Ber. C 31.06 H 5.65 N 12.08 Gef. C 31.52 H 5.34 N 11.98

2-Methoxy-1.1-dibenzyl-diazenium-perchlorat (**11m**): 2.26 g *Dibenzylnitrosamin* (10 mMol) werden in 65 ccm wasserfreiem Nitromethan bei 30° gelöst. Anschließend gibt man bei 0° 10 mMol *Silberperchlorat* in Nitromethan und tropfenweise 1.42 g (10 mMol) *Methyljodid* in 10 ccm Nitromethan zu, läßt über Nacht stehen, damit alles Silberjodid ausfällt, filtriert und zieht das Solvens bei möglichst tiefer Temp. i. Vak. ab: 9.20 g (96%), Schmp. 98–100° (THF/Äther). – IR und UV: Tab. 1.

NMR (CH₃CN): τ 5.15 (s, 3H); 4.56 (s, 2H); 4.46 (s, 2H); 2.95–2.41 (m, 10H).

C₁₅H₁₇N₂O]ClO₄ (340.7) Ber. C 52.87 H 5.03 N 8.22 Gef. C 52.68 H 4.99 N 8.14

2-Methoxy-1.1-dibenzyl-diazenium-tetraphenylborat (**11n**): ²²Ausb. 5.20 g (93%), Schmp. 103–105°.

NMR (CH₃CN): τ 5.50 (s, 3H); 4.95 (s, 2H); 4.81 (s, 2H); 3.36–2.50 (m, 30H).

C₁₅H₁₇N₂O]BC₂₄H₂₀ (560.5) Ber. C 83.56 H 6.65 N 4.99 Gef. C 81.19 H 6.24 N 4.93

N-Äthoxyimino-tetrahydroisochinolinium-tetrafluorborat (**11o**): a = 0.11 Mol, b = 20 ccm, c = 0.10 Mol *N*-Nitroso-tetrahydroisochinolin⁴⁷⁾ in 20 ccm Äthylenchlorid. Das Isochinolin wird innerhalb von 30 Min. zugetropft. Es scheiden sich orangefarbene Kristalle ab; die Abscheidung wird mit 50 ccm Äther vervollständigt. Ausb. 24.6 g (88%), Schmp. 120–121° (Zers.) (Aceton). **11o** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. – UV: Tab. 1.

NMR (CH₃CN): τ 8.47 (t, 3H, $J = 7$ Hz); 6.75 (t, 2H, $J = 7$ Hz); 5.40 (t, 2H, $J = 7$ Hz); 4.85 (q, $J = 7$ Hz), 4.64 (s) zusammen 4H; 2.70 (m, 4H).

C₁₁H₁₅N₂O]BF₄ (278.0) Ber. C 47.52 H 5.44 N 10.07 Gef. C 48.05 H 4.55 N 9.95

2-tert.-Butyloxy-1.1-dimethyl-diazenium-hexachloroantimonat (**11p**): Zu 3.00 g (10 mMol) *Antimonpentachlorid* in 30 ccm Methylenchlorid werden unter Eiskühlung 0.75 g (10 mMol) *Dimethylnitrosamin* in 25 ccm CH₂Cl₂ getropft. Nach 1 Stde. wird eine Lösung von 0.930 g (10 mMol) *tert.-Butylchlorid* in 25 ccm CH₂Cl₂ zugegeben. Der zuerst entstandene Niederschlag⁴⁸⁾ löst sich dabei wieder auf. Es wird 1 Stde. bei Raumtemp. nachgerührt, das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Äthanol digeriert und aus Acetonitril/Äther umgefällt: 1.60 g (36%) Nadeln vom Schmp. 128–130°. – IR und UV: Tab. 1.

NMR (Benzonitril): τ 8.30 (s, 9H); 5.94 (s, 3H); 5.59 (s, 3H).

C₆H₁₅N₂O]SbCl₆ (465.7) Ber. C 15.48 H 3.25 Cl 45.7 N 6.01

Gef. C 15.64 H 3.34 Cl 46.4 N 5.74

2-Methoxy-1-methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-diazenium-tetrafluorborat (**15a**): a = 38 mMol, b = 15 ccm, a' = 38 mMol *Methyl-[4-methoxy-phenyl]-nitrosamin*⁴⁹⁾, b' = 35 ccm, d = 3 Stdn. Reaktionszeit. Ausb. 8.00 g (83%), Schmp. 105–106° (Acetonitril/Äther). – UV: Tab. 2.

⁴⁷⁾ J. Ziegler, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 862 (1888).

⁴⁸⁾ A. Schmidpeter, Chem. Ber. **96**, 3275 (1963).

⁴⁹⁾ F. Frederik, G. Mann und J. A. Teltow, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3361.

NMR (CH₃CN): τ 6.09 (s, 3H, CH₃O—Ar); 5.80 (s, 3H, N—CH₃); 5.09 (s, N—OCH₃); 2.50 (AA'BB', 4H, Ar—H).

C₉H₁₃N₂O₂BF₄ (268.0) Ber. C 40.33 H 4.89 N 10.45 Gef. C 40.61 H 4.98 N 10.66

2-Methoxy-1-methyl-1-p-tolyl-diazenium-tetrafluorborat (15b): a = 66.6 mMol, b = 10 ccm, a' = 66.6 mMol *Methyl-p-tolyl-nitrosamin*⁵⁰⁾, b' = 25 ccm, d = 1 Stde. Reaktionszeit. Ausb. 15.0 g (89%), Schmp. 79–80° (Acetonitril/Äther). — UV: Tab. 2.

IR (CH₂Cl₂): 1515/cm (N=N) sw.

NMR (CH₃CN): τ 5.78 (s, 3H, N—CH₃); 5.06 (s, 3H, OCH₃); 2.25 (AA'BB', 4H, Ar—H).

C₉H₁₃N₂O]BF₄ (252.0) Ber. C 42.89 H 5.20 N 11.12 Gef. C 42.88 H 5.55 N 10.83

2-Methoxy-1-di-p-tolyl-diazenium-tetrafluorborat: a = 10 mMol, b = 40 ccm, a' = 10 mMol *Di-p-tolyl-nitrosamin*⁵¹⁾, b' = 20 ccm, d = 12 Stdn. Reaktionszeit. Es wurden 3.10 g eines braunen Öls erhalten, das nicht zur Kristallisation zu bringen war. Das Öl enthält jedoch das gewünschte Diazeniumsalz, wie die Umsetzung mit *1-Hydroxy-naphthalin-carbonsäure-(2)-anilid* zum entsprechenden *Chinonhydrazon* (Ausb. = 30%) zeigt.

2-Methoxy-1-methyl-1-[4-chlor-phenyl]-diazenium-tetrafluorborat (15c): a = 50 mMol, b = 10 ccm, a' = 50 mMol *Methyl-[4-chlor-phenyl]-nitrosamin*⁵⁰⁾, b' = 60 ccm, d = 2 Stdn. Reaktionszeit. Ausb. 12.5 g (93%), Schmp. 115–117° (Acetonitril/Äther). — UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 5.77 (s, 3H, N—CH₃); 5.02 (s, 3H, OCH₃); 2.29 (AA'BB' 4H, Ar—H).

C₈H₁₀ClN₂O]BF₄ (272.4) Ber. C 35.26 H 3.70 N 10.28 Gef. C 35.24 H 3.80 N 10.30

2-Methoxy-1-methyl-1-[4-fluor-phenyl]-diazenium-tetrafluorborat (15d): a = 100 mMol, b = 100 ccm, a' = 100 mMol *Methyl-[4-fluor-phenyl]-nitrosamin*⁵²⁾, b' = 50 ccm, d = 4 Stdn. Reaktionszeit. Das Produkt kristallisiert spontan. Ausb. 21.8 g (85%), Schmp. 98–100° (Aceton/Äther). — UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 5.72 (s, 3H, N—CH₃); 5.02 (s, 3H, OCH₃); 2.30 (m, 4H, Ar—H).

C₈H₁₀FN₂O]BF₄ (255.9) Ber. C 37.53 H 3.93 N 10.94 Gef. C 37.87 H 3.99 N 11.01

2-Methoxy-1-methyl-1-phenyl-diazenium-tetrafluorborat (15e): a = 30 mMol, b = 15 ccm, a' = 30 mMol *Methyl-phenyl-nitrosamin*⁵³⁾, b' = 20 ccm, d = 2 Stdn. Reaktionszeit. Das Produkt kristallisiert spontan. Ausb. 7.76 g (97%), Schmp. 92–94° (Acetonitril/Äther). — UV: Tab. 2.

IR (CH₂Cl₂): 1515/cm (N=N) m.

NMR (CH₃CN): τ 5.76 (s, 3H, N—CH₃); 5.03 (s, 3H, OCH₃); 2.21 (m, 5H, Ar—H).

C₈H₁₁N₂O]BF₄ (238.0) Ber. N 11.77 BF₄ 36.48 Gef. N 11.56 BF₄ 36.41

2-Methoxy-1-methyl-1-[4-nitro-phenyl]-diazenium-tetrafluorborat (15f): a = 46 mMol, b = 20 ccm, a' = 46 mMol *Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin*⁵⁰⁾, b' = 60 ccm, d = 3 Stdn. Reaktionszeit. Ausb. 11.6 g (66%), Schmp. 93–94° (Acetonitril/Äther). — UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 5.71 (s, 3H, N—CH₃); 4.94 (s, 3H, OCH₃); 1.73 (AA'BB' 4H, Ar—H).

C₈H₁₀N₃O₃]BF₄ (283.0) Ber. C 33.95 H 3.56 N 14.85 Gef. C 33.79 H 3.62 N 15.15

⁵⁰⁾ J. Halberkann, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1833 (1921).

⁵¹⁾ A. Lehne, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 1544 (1880).

⁵²⁾ F. L. Allen, R. E. Gewell und H. Suschitzky, J. chem. Soc. [London] **1960**, 5259.

⁵³⁾ Org. Syntheses, Collection, Vol. II, S. 460.

2-Methoxy-1-isopropyl-1-phenyl-diazenium-tetrafluoroborat (15g): a = 100 mMol, b = 20 ccm, a' = 100 mMol *Isopropyl-phenyl-nitrosamin*, b' = 30 ccm, d = 2 Stdn. Reaktionszeit. Ausb. 14.4 g (54%), Schmp. 81–83° (Acetonitril/Äther). – UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 5.24 (s, OCH₃); 4.92 (q, 1H, >CHN); 2.60 (m, 5H, Ar–H).

C₁₀H₁₅N₂O]BF₄ (266.0) Ber. C 45.15 H 5.68 N 10.53 Gef. C 45.25 H 5.60 N 10.65

2-Methoxy-1-tert.-butyl-1-phenyl-diazenium-tetrafluoroborat (15h): a = 50 mMol, b = 40 ccm, a' = 50 mMol *tert.-Butyl-phenyl-nitrosamin*, b' = 30 ccm, d = 3 Stdn. Reaktionszeit. Ausb. 8.00 g (57%), Schmp. 92–95°. – UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 5.25 (s, 3H, OCH₃); 2.45 (m, 5H, Ar–H).

C₁₁H₁₇N₂O]BF₄ (280.0) Ber. C 47.17 H 6.11 N 10.00 Gef. C 46.90 H 6.02 N 11.62

2-Äthoxy-1-tert.-butyl-1-phenyl-diazenium-tetrafluoroborat: a = 29.2 mMol *Triäthylxonium-tetrafluoroborat*, b = 30 ccm, a' = 29.2 mMol *tert.-Butyl-phenyl-nitrosamin*⁴⁴⁾, b' = 30 ccm, d = 3 Stdn. Reaktionszeit. Ausb. 7.40 g (86%), Schmp. 86° (Zers.) (Acetonitril/Äther).

NMR (CH₃CN und CH₂Cl₂): τ 8.30 (s, 9H, C(CH₃)₃); 8.63 (t, 3H, OCH₂–CH₃); 4.90 (q, 2H, OCH₂); 2.54 (m, 5H, Ar–H).

C₁₂H₁₉N₂O]BF₄ (294.1) Ber. C 49.00 H 6.51 N 9.53 Gef. C 48.72 H 6.52 N 10.99

2-Methoxy-1-methyl-1-phenyl-diazenium-tetraphenylborat (15i): Ausb. 4.40 g (93%), Schmp. 118–120°. – UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 6.02 (s, 3H, N–CH₃); 5.20 (s, 3H, OCH₃); 3.22–2.50 (m, 20H, Ar–H); 2.35 (s, 5H, Ar–H).

C₈H₁₁N₂O]BC₂₄H₂₀ (470.4) Ber. C 81.70 H 6.64 N 5.95 Gef. C 81.41 H 6.30 N 5.94

2-Methoxy-1-methyl-1-[4-nitro-phenyl]-diazenium-tetraphenylborat (15j): Ausb. 3.00 g (59%), Schmp. 141–144°. – UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 5.98 (s, 3H, N–CH₃); 5.10 (s, 3H, OCH₃); 3.22–2.50 (m, 20H, Ar–H); 1.87 (AA'BB', 4H, Ar–H).

C₈H₁₀N₃O₃]BC₂₄H₂₀ (515.4) Ber. C 74.57 H 5.86 N 8.15 Gef. C 74.47 H 5.33 N 8.14

2-Methoxy-1-methyl-1-[2-nitro-phenyl]-diazenium-tetrafluoroborat: a = 10 mMol, b = 30 ccm, a' = 10 mMol *Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitrosamin*⁵⁴⁾, b' = 45 ccm, d = 12 Stdn. Reaktionszeit. Das Reaktionsprodukt fällt aus der Lösung aus. Ausb. 2.10 g (75%), Schmp. 142–143° (Acetonitril/Äther).

NMR (CH₃CN): τ 5.70 (s, 3H, N–CH₃); 5.00 (s, 3H, OCH₃); 1.52 (m, 4H, Ar–H).

C₈H₁₀N₃O₃]BF₄ (283.0) Ber. C 33.95 H 3.56 N 14.85 Gef. C 34.04 H 3.92 N 15.14

3-Phenyl-4,5-dihydro-1,2,3-oxadiazolium-perchlorat (15k): Zu 3.40 g (14.9 mMol) *[2-Brom-äthyl]-phenyl-nitrosamin* in 30 ccm Nitromethan werden bei 0° langsam 3.08 g (14.9 mMol) *Silberperchlorat* in 10 ccm Nitromethan getropft. Dann wird 30 Min. nachgerührt, vom Silberbromid abfiltriert und dem Filtrat 400 ccm trockener Äther zugesetzt: 2.70 g (78%) farblose Kristalle, Schmp. 149–150° (Acetonitril/Äther). – UV: Tab. 2.

NMR (CH₃CN): τ 4.55 (m, 4H, N–CH₂–CH₂–O); 2.27–1.80 (m, 5H, Ar–H).

C₈H₉N₂O]ClO₄ (248.6) Ber. C 38.64 H 3.65 N 11.26 Gef. C 38.94 H 3.93 N 11.43

N-Methoxyimino-tetrahydrochinolinium-tetrafluoroborat (15l): a = 0.12 Mol *Trimethylxonium-tetrafluoroborat*, b = 10 ccm, c = 0.12 Mol *N-Nitroso-tetrahydrochinolin*⁴²⁾. Reaktionszeit 2 Stdn. unter Rühren bei Raumtemp. Die dunkelrote Mischung wird mit 20 ccm

⁵⁴⁾ A. Hempel, J. prakt. Chem. **41**, 161 (1890).

Aceton verdünnt und auf -60° abgekühlt. Es scheidet sich eine dunkelrote Schmiere ab. Das Solvens wird dekantiert und der Vorgang zweimal wiederholt. Das Salz scheidet sich fest ab. Ausb. 2.20 g (6.9%) (zweimal aus Aceton). Schmp. $106-108^{\circ}$, schwach ockerfarbene Kristalle. — UV: Tab. 2.

NMR (CH_3CN): τ 8.60–7.10 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 7.20–6.90 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); 5.55 (t, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Hz); 5.10 (s, 3H, OCH_3); 2.70–2.30 (m, 3H, Ar–H); 2.20–1.95 (m, 1H, Ar–H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}]\text{BF}_4$ (264.0) Ber. C 45.49 H 4.96 N 10.61 Gef. C 45.78 H 4.80 N 10.54

[550/68]