

Gerhard Büttner<sup>1)</sup> und Siegfried Hünig

Alkoxy-diazonium-Salze, VI<sup>2)</sup>

## Reaktion mit Hydroxyl-Ionen zu *trans*- $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazonen<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. September 1970)

Aliphatische Alkoxy-diazonium-Salze **6** werden im wäßrigen Medium durch Hydroxyl-Ionen in  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene **4** umgewandelt. Die Struktur dieser neuen Verbindungsklasse, die *trans*-Anordnung der Substituenten an der Azogruppe und intramolekulare Wasserstoffbrücke, folgt aus UV- und IR-Spektren. Zum Nachweis der funktionellen Gruppe erhält man aus den Azo-alkoholen **4** mit Acetanhydrid/Pyridin glatt die Azo-ester **8**, während beim Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung von **4** die Hydrochloride **7** der isomeren Säurehydrazide ausfallen.

### Alkoxydiazonium Salts, VI<sup>2)</sup>

#### Reaction with Hydroxide Ions to *trans*- $\alpha$ -Hydroxydialkyldiazenes<sup>3)</sup>

Aliphatic alkoxydiazonium salts **6** are converted to  $\alpha$ -hydroxydialkyldiazenes **4** by reaction with hydroxide ion. This new class of compounds is shown by u.v. and i.r. spectra to possess *trans*-stereochemistry about the azo double bond with intramolecular hydrogen bonding. Further evidence for the functional group is obtained from esterification by acetic anhydride/pyridine to the azoester **8**, whilst treatment of an ethereal solution of **4** with HCl gas yields the hydrochloride **7** of the isomeric acid hydrazide.

In einer sehr allgemeinen Reaktion werden Nitrosamine durch verschiedene Alkylierungsmittel<sup>4-6)</sup> — besonders glatt durch Trialkyloxonium-tetrafluoroborate<sup>7)</sup> — zu Alkoxydiazonium-Salzen<sup>8)</sup> alkyliert. Nucleophiler Angriff auf diese stabilen Salze, insbesondere der allgemeinen Struktur **1**, führt z.T. zu überraschenden Reaktionsprodukten. So erzeugen angreifende Carboxylat-Ionen Acyldiazene **2**<sup>9)</sup>, während Nucleophile mit  $\text{>C=N-}$  (z. B. Pyridin) zu *s*-Triazoliumsalzen<sup>2, 10)</sup> (z. B. **3**) reagieren.

<sup>1)</sup> Aus der Dissertation G. Büttner, Univ. Würzburg 1970.

<sup>2)</sup> V. Mitteil.: Th. Eicher, S. Hünig und P. Nikolaus, Chem. Ber. **102**, 3176 (1969).

<sup>3)</sup> Vorläufige Mitteil.: S. Hünig und G. Büttner, Angew. Chem. **81**, 465 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 451 (1969).

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> S. Hünig, L. Geldern und E. Lücke, Angew. Chem. **75**, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 327 (1963); <sup>4b)</sup> Rev. Chim. [Bucuresti] VII, 935 (1962).

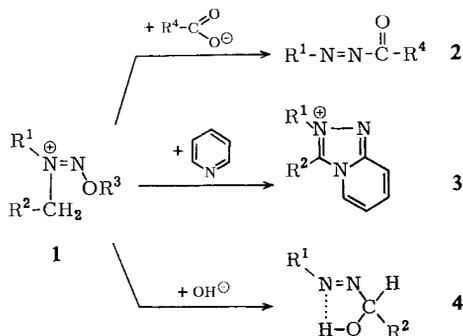
<sup>5)</sup> K. Hafner und K. Wagner, Angew. Chem. **75**, 1104 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 740 (1963).

<sup>6)</sup> A. Schmidpeter, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1421.

<sup>7)</sup> S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen und E. Lücke, Alkoxy-diazonium-Salze I, Chem. Ber. **102**, 2093 (1969).

<sup>8)</sup> Zur Nomenklatur vgl. l. c.<sup>7)</sup>.

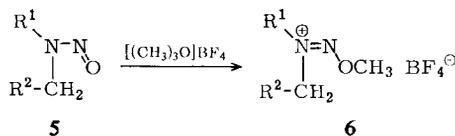
Wir berichten hier über die Reaktion von **1** mit Hydroxyl-Ionen, die unerwartet zu den bisher unbekanntem *trans*- $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazenen **4** führt.



Wir beschreiben zunächst die Synthesen der erforderlichen Diazoniumsalze **1** mit deren Vorstufen. Es folgen die Azo-alkohole **4** und ihre Reaktionen. Die Versuche zur Aufklärung des Reaktionsverlaufes, zu denen auch eine unabhängige Synthese für **4** zählt, werden in der nachstehenden Mitteilung diskutiert<sup>11)</sup>.

### Synthese der Alkoxy-diazonium-Salze und ihrer Vorstufen

Im Gegensatz zu den Reaktionen **1**  $\rightarrow$  **2** und **1**  $\rightarrow$  **3** sind für die Umsetzung **1**  $\rightarrow$  **4** nur Alkoxy-diazonium-Salze mit aliphatischen Resten  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  geeignet. Da außerdem eine der beiden Alkylgruppen unter Verlust eines Protons vom  $\alpha$ - zum  $\beta$ -N-Atom wandert, sind nur dann einheitliche Produkte **4** zu erwarten, wenn die Reste  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2-\text{CH}_2$  gleich sind oder die Struktur von  $\text{R}^1$  eine Wanderung verhindert. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die folgenden Nitrosamine **5a**–**h** synthetisiert und mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat zu den Alkoxy-diazonium-Salzen **6a**–**h** alkyliert<sup>12)</sup>.



	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$		$\text{R}^1$	$\text{R}^2$
<b>5,6a</b> <sup>7)</sup>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	H	<b>5,6e</b> <sup>7)</sup>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$\text{C}_6\text{H}_5$
<b>b</b> <sup>7)</sup>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$\text{CH}_3$	<b>f</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$	H
<b>c</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	<b>g</b> <sup>7)</sup>	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$
<b>d</b>	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	<b>h</b> <sup>7)</sup>	$\text{CH}_3$	H

<sup>9)</sup> Th. Eicher, S. Hünig und H. Hansen, Alkoxy-diazonium-Salze III, Chem. Ber. **102**, 2889 (1969).

<sup>10)</sup> Alkoxy-diazonium-Salze IV: Th. Eicher, S. Hünig, H. Hansen und P. Nikolaus, Chem. Ber. **102**, 3159 (1969).

<sup>11)</sup> G. Büttner und S. Hünig, Chem. Ber. **104**, 1104 (1971), nachstehend.

<sup>12)</sup> Die Wahl des O-Alkylrestes ist für die Reaktion mit Hydroxyl-Ionen ohne Bedeutung, solange das Salz genügend wasserlöslich ist.

Die physikalischen Daten, insbesondere IR-, UV- und NMR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen **5**, **6c**, **d** und **f** entsprechen denen von **5**, **6a**, **b**, **e**, **g** und **h**<sup>7)</sup>. In **5** und **6** mit  $R^1 = C(CH_3)_3$  ist die voluminöse Gruppe nur in *trans*-Anordnung spannungsfrei unterzubringen. **5f** liegt dagegen laut NMR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff als *cis/trans*-Gemisch 1 : 9 vor<sup>13)</sup>, das sich bei *O*-Methylierung zu **6f** nicht ändert. Erst bei *O*-tert.-Butylierung besitzt das isolierte Salz (**1**,  $R^1 = (CH_3)_3CCH_2$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = C(CH_3)_3$ ) einheitlich *trans*-Konfiguration.

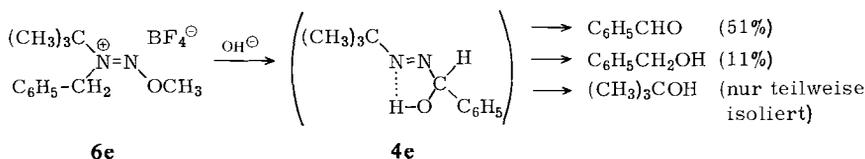
Für die als Vorstufen benötigten sek. Amine Isobutyl-tert.-butyl-amin, n-Butyl-tert.-butyl-amin und Methyl-neopentyl-amin wurden vereinfachte Synthesen ausgearbeitet.

### Gewinnung der *trans*- $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazeno 4

Die Empfindlichkeit der Azo-alkohole **4**, insbesondere gegen höhere Temperatur und stark alkalisches Medium, zwingt dazu, die Bedingungen für die Reaktion der Alkoxy-diazenium-Salze **6** mit Hydroxyl-Ionen auf jeden einzelnen Fall abzustimmen. Man muß einerseits für genügend raschen Ablauf der Reaktion sorgen, um die Produkte bald isolieren zu können, andererseits genügend milde Bedingungen wählen, wobei die Acidität der Gruppe  $R^2-CH_2$  in **6** ausschlaggebend ist. Die Aufarbeitungsverluste sind, vor allem bei hoher Wasserlöslichkeit der Azo-alkohole, ziemlich groß.

Für die relativ stark acide Gruppe  $R^2-CH_2 = CH_3$  erweist sich eiskalte, überschüssige Kaliumcarbonatlösung am günstigsten, um die Azo-alkohole **4a**, **f** und **h** zu erzeugen. Für  $R^2-CH_2 = C_2H_5$  gelten die gleichen Bedingungen nur dann, wenn  $R^1$  ebenfalls  $C_2H_5$  ist (**6g**). Ist  $R^2-CH_2 = C_2H_5$  mit  $R^1 = C(CH_3)_3$  kombiniert (**6b**), muß die Temperatur bereits auf  $20-25^\circ$  angehoben werden;  $R^2-CH_2 = n-C_4H_9$  bzw.  $i-C_4H_9$  (**6c** und **6d**) erfordern bei gleichem Rest  $R^1$  schließlich  $35^\circ$  bzw.  $45^\circ$ , um maximale Ausbeuten an **4c** bzw. **4d** zu erzielen (Tab. 1).

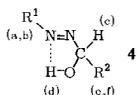
Alkoxy-1.1-diisopropyl-diazenium-Salze<sup>7)</sup>, die nur über *ein*  $\alpha$ -ständiges Proton an jedem *N*-Alkylrest verfügen, sind gegen Sodalösung stabil<sup>14)</sup>, werden aber von Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt, ohne daß eine Azoverbindung nachweisbar ist (UV). In **6e** ( $R^2-CH_2 = C_6H_5CH_2$ ) ist der Benzylrest so acid, daß bereits Natriumhydrogencarbonat dieses Methoxy-diazenium-Ion zersetzt. Zwar gelang es nicht, **4e** aus der Lösung zu isolieren; UV-Spektrum und Folgeprodukte machen dennoch einen Ablauf über **4e** wahrscheinlich.



Neben den Azo-alkoholen **4** erhält man stets in geringer Menge deren Isomerisierungsprodukte, die entsprechenden *N'*-Alkyl-carbonsäurehydrazide **9** (vgl. S. 1094). Diese sind Folgeprodukte der Azo-alkohole, wie die Zeitabhängigkeit des NMR-Spektrums von **4a** in  $D_2O/Na_2CO_3$  lehrt.

<sup>13)</sup> Zuordnung vgl. G. J. Karabatsos und R. Taller, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4374 (1964); T. Axenrod und P. S. Pregosin, Chem. Commun. **1968**, 702, sowie l. c. <sup>7)</sup>.

<sup>14)</sup> Dissertation J. Cramer, Univ. Würzburg 1968, Seite 42.

Tab. 1. Ausbeuten und spektrale Eigenschaften der  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene **4**, dargestellt aus den Salzen **6**

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	% Ausb. <sup>a)</sup>	$\nu_{\text{OH}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\lambda_{\text{max}}$ (CH <sub>3</sub> OH) [nm] ( $\epsilon$ )	H <sup>a,b</sup>	Chem. H <sup>c</sup>	Verschiebg. H <sup>d</sup>	$[\tau, \text{ppm}]^b$ H <sup>e,f</sup>
4a	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	63	3650 <sup>c)</sup> 3390 <sup>e)</sup>	356 (13.3)	8.75	4.68	5.42	4.68 <sup>d)</sup>
4b	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	43	3625 <sup>c)</sup> 3380 <sup>e)</sup>	357 (13.8)	8.75	4.88	5.60	8.57 <sup>d)</sup>
4c	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	28	3610 <sup>c)</sup> 3380 <sup>e)</sup>	360 (17.4)	8.77	5.07–4.8	5.78	9.2–8.88 <sup>d)</sup> ; 8.64–8.08
4d	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	55	3610 <sup>c)</sup> 3370 <sup>e)</sup>	359 (16.7)	8.75	5.0	5.25	9.1; 8.95 <sup>d)</sup> ; 8.0–7.35
4f	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	H	22	3600 <sup>c)</sup> 3400 <sup>e)</sup>	358 (13.6)	8.97 6.37	4.7	5.5	4.7 <sup>e)</sup>
4g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	54	3450 <sup>d)</sup>	356 ( $\geq 16$ )	8.77 6.17	5.08	—	8.68 <sup>g)</sup>
4h	CH <sub>3</sub>	H	11 18 <sup>h)</sup>	3460 <sup>f)</sup>	346 ( $\geq 14$ )	6.2	4.85	—	4.85 <sup>g)</sup>
4i	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	47 <sup>b)</sup>	3460 <sup>f)</sup>	350 ( $\geq 15$ )	8.8 6.0	4.63	—	4.63 <sup>g)</sup>
4j	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	25 <sup>b)</sup>	3600 <sup>e)</sup> 3390 <sup>e)</sup>	352 (15.8)	6.12 6.07	5.12 4.64	—	9.0; 8.9 <sup>d)</sup>

<sup>a)</sup> Präparative Ausb., die optisch bestimmte Ausb. liegt wesentlich höher.

<sup>b)</sup> Die Integrationen liefern die geforderten Intensitätsverhältnisse.

<sup>c)</sup> In CCl<sub>4</sub>.

<sup>d)</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

<sup>e)</sup> In CS<sub>2</sub>.

<sup>f)</sup> Als Gas.

<sup>g)</sup> In D<sub>2</sub>O.

<sup>h)</sup> Mit Zusatz von Formaldehyd, vgl. <sup>11)</sup>.

<sup>i)</sup> Auf anderem Wege synthetisiert, vgl. <sup>11)</sup>.

In einigen Fällen werden geringe Mengen Nitrosamine zurückgebildet. Es handelt sich vermutlich nicht um eine konkurrierende *O*-Entalkylierung der Ionen **6**. Nitrosamine treten nämlich nur beim Einsatz von **6b**, **c**, **e** und **h** auf, während z. B. **6d**, dessen  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen besonders stark abgeschirmt sind, diese Nebenreaktion nicht zeigt. Merkwürdigerweise unterdrückt ein bei der Reaktion anwesender aliphatischer Aldehyd die Nitrosaminbildung völlig<sup>11)</sup>. Die Nitrosamine selbst werden im basischen Medium vom Aldehyd nicht angegriffen.

### Eigenschaften der *trans*- $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene **4**

Die reinen Azo-alkohole **4** sind blaßgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeiten von relativ hoher Flüchtigkeit und angenehmem Geruch. Bei niedrigen Temperaturen sind sie destillierbar. Mit wachsender Größe der Alkylreste nimmt ihre Lagerfähigkeit zu. Die niedermolekularen Vertreter, wie **4g**, **h**, sind wegen ihrer extremen Wasserlöslichkeit und ihren Siedepunkten, die dem des Wassers ähneln, nicht völlig wasserfrei zu erhalten (breite OH-Bande im IR).

### IR-Spektren

In den Azo-alkoholen **4** liegt die OH-Gruppe als Chelat vor: Im Gaszustand (**4h**) oder als Film (**4f**) tritt ausschließlich die für assoziierte OH-Gruppen typische Bande bei  $\sim 3400/\text{cm}$  auf (vgl. Tab. 1). Die Konzentrationsunabhängigkeit von Lage und

Habitus dieser Bande in Schwefelkohlenstoff (**4d**,  $5 \cdot 10^{-1}$  bis  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l, 3370/cm) beweist den Chelatcharakter der H-Brücke. In Tetrachlorkohlenstoff und in Chloroform, teilweise sogar in Schwefelkohlenstoff, taucht daneben die Bande des freien OH bei  $\sim 3600$ /cm auf (vgl. Tab. 1).

Die N=N-Schwingung in nicht konjugierten Azoverbindungen, die bei 1575 bis 1630/cm zu erwarten ist<sup>15)</sup>, kann, wie das häufig der Fall ist, wegen zu geringer Intensität nicht sicher identifiziert werden.

### UV-Spektren

Die Azogruppe im Azomethan verrät sich durch einen sehr kurzwelligen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang geringer Intensität bei  $\sim 347$  nm<sup>16)</sup>. Die vorliegenden  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene **4** zeigen nur die  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung bei  $\sim 355$  nm mit  $\epsilon \sim 15$  (Tab. 1). Dieser geringe molare Extinktionskoeffizient bestätigt nochmals die bereits durch die Chelatisierung geforderte *trans*-Struktur an der Azogruppe, da der Extinktionskoeffizient für *cis*-Azoverbindungen um eine Zehnerpotenz höher liegt<sup>17)</sup>.

### NMR-Spektren

Als Besonderheit sei erwähnt, daß die Alkyl-H-Atome über die *trans*-Azobrücke hinweg mit  $J = 2$  Hz koppeln. Besitzt **4** räumlich anspruchsvolle Alkylgruppen, so können zusätzlich Signale auftreten, die von Anteilen nicht chelatisierten Azoalkohols herrühren. In günstigen Fällen sind die Signale genügend getrennt, um das Verhältnis 4-OH-Chelat : 4-OH-frei bestimmen zu können. Es beträgt z. B. für **4j** in  $\text{CDCl}_3$  7 : 3. Erwartungsgemäß zeigt das NMR-Spektrum nach Verestern des Alkohols (s. unten) eine einheitliche Verbindung an. Die beiden Dubletts für die geminalen Methylgruppen des Isopropylrestes in **4d** rühren von der magnetischen Nichtäquivalenz der Methylgruppen im Isopropylrest her, wenn dieser an einem chiralen C-Atom haftet<sup>18)</sup>.

## Reaktionen der $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene **4**

### Veresterung

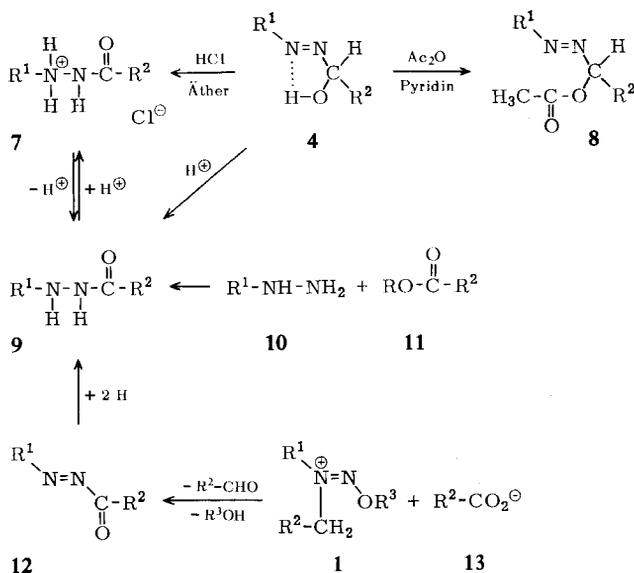
Die Azoalkohole **4** können bequem mit Acetanhydrid/Pyridin in hohen Ausbeuten verestert werden. Die Ester **8** sind blaßgelbe, destillierbare Flüssigkeiten von angenehmem Geruch, die sich unzersetzt lagern lassen. Das gegenüber **4** praktisch unveränderte UV-Spektrum ( $\lambda_{\text{max}} \sim 358$  nm,  $\epsilon \sim 17$ , vgl. Tab. 2) beweist bereits die *O*-Acylierung zu **8** unter Erhaltung der *trans*-Azogruppe. Die NMR-Spektren gleichen ebenfalls weitgehend denen der Alkohole **4**, zeigen aber eine einheitliche Substanz an,

<sup>15)</sup> A. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Verlag Dietrich, Darmstadt 1967, Seite 211.

<sup>16)</sup> H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of UV-Spectroscopy, John Wiley, London 1962, Seite 185.

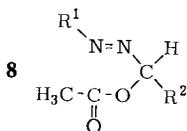
<sup>17)</sup> Vgl. die Zusammenstellung bei P. C. Huang und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2354 (1968).

<sup>18)</sup> M. Brink und E. Larsson, Tetrahedron [London] **25**, 5611 (1969).



da die teilweise chelatisierte OH-Gruppe nunmehr verschlossen ist. Die Kopplung der Alkyl-H-Atome über die *trans*-Azogruppe hinweg mit 2 Hz bleibt ebenfalls erhalten.

Tab. 2. Spektrale Eigenschaften der aus den  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazenen **4** dargestellten Azo-ester **8**



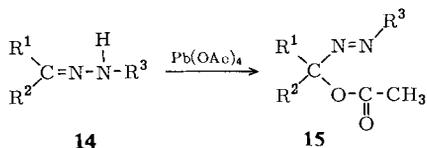
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ (Cyclohexan) [nm] ( $\epsilon$ )	$\nu_{\text{C}=\text{O}^{\text{a)}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}^{\text{a)}}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>8a</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	359 (16.3)	1750	1210, 1055
<b>8b</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	CH <sub>3</sub>	360 (16.3)	1750	1230, 1105
<b>8c</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	363 (17.2)	1750	1225, 1025
<b>8d</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	360 (19.3)	1750	1230, 1030
<b>8f</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub>	H	358 (18.0)	1760	1210, 1050
<b>8g</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	359 (16.5)	1750	1230, 1090
<b>8h</b>	CH <sub>3</sub>	H	349 (>10)	1755	1218, 1055
<b>8j</b>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	343 (16.8)	1750	1235, 1055

<sup>a)</sup> Als Film.

Die hier besprochenen Ester **8** von  $\alpha$ -Hydroxy-azoverbindungen scheinen bisher kaum bekannt zu sein. Lediglich **8** mit R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ist beschrieben. Es entsteht neben mehreren Produkten durch Oxydation von Benzaldehyd-phenylhydrazon mit Bleitetraacetat<sup>19)</sup>. Die gleiche Reaktion überführt zahlreiche Ketonhydrazone **14** glatt in die Azo-ester **15**<sup>20)</sup>.

<sup>19)</sup> W. A. E. Gladstone, Chem. Commun. **1969**, 179.

<sup>20)</sup> B. T. Gillis und M. P. La Montagne, J. org. Chemistry **33**, 762 (1968).



### Isomerisierung

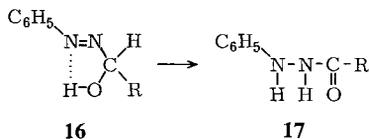
Unter Säurekatalyse verwandeln sich die Azo-alkohole **4** rasch in die isomeren Säurehydrazide **9**, die schon in geringen Mengen bei der Acylierung von **4** auftreten. Die Isomerisierung folgt in wäßriger Pufferlösung dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, wie am Beispiel von **4a** geprüft wurde. Da laut Tab. 3 beim Übergang von pH 8.0 nach 6.0 die Geschwindigkeitskonstante nur um  $\sim 2$  statt um  $\sim 100$  zunimmt, dürfte allgemeine Säurekatalyse vorliegen.

Tab. 3. Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten der Umwandlung von **4a** ( $c = 7 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) in Pufferlösungen (0.8 Mol/l) bei 20°

pH	$t_{1/2}$ (Min)	$k$ (sec $^{-1}$ )	Pufferlösung
6.0	49.5	$2.3 \cdot 10^{-4}$	Phosphat
7.0	71.5	$1.6 \cdot 10^{-4}$	Phosphat
8.0	129.5	$8.9 \cdot 10^{-5}$	Phosphat
9.3	155.0	$7.5 \cdot 10^{-5}$	Borsäure/Natronlauge
9.6	162.0	$7.1 \cdot 10^{-5}$	Borsäure/Natronlauge
10.0	177.5	$6.5 \cdot 10^{-5}$	Borsäure/Natronlauge

Beim Einleiten von HCl-Gas in die Ätherlösung von **4** fallen sofort die Säurehydrazid-hydrochloride **7** aus. Im Falle von  $\text{R}^2 = \text{H}$  solvolysieren die entstehenden  $N'$ -Alkyl- $N$ -formyl-hydrazin-hydrochloride bereits durch äquivalente Mengen Wasser oder Alkohol zu den entsprechenden Alkylhydrazin-hydrochloriden.

Offenbar isomerisiert das bisher hypothetische  $\alpha$ -Hydroxy-alkyl-phenyl-diazen **16** besonders rasch, denn unter verschiedenen Bedingungen, die **16** erwarten lassen, wurde bisher immer nur das Hydrazid **17** gefaßt<sup>21-23</sup>). Die basenkatalysierte Isomerisierung von aliphatischen Azoverbindungen<sup>24</sup>), die zumindest für **4** mit  $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$  zu den gleichen Säurehydraziden **9** führen müßte, kommt offenbar hier nicht zum Zuge. Dagegen macht sich oberhalb pH 10 eine andere Spaltung bemerkbar, die beim Chemismus der Reaktion diskutiert wird<sup>11</sup>).



<sup>21</sup>) A. Angelli, Gazz. chim. ital. **47**, 162 (1924).

<sup>22</sup>) A. Pisoni und G. Giadini, Gazz. chim. ital. **54**, 162 (1924).

<sup>23</sup>) A. Nagasaka und R. Oda, J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **58**, 48 (1955), C. A. **50**, 4903 (1956).

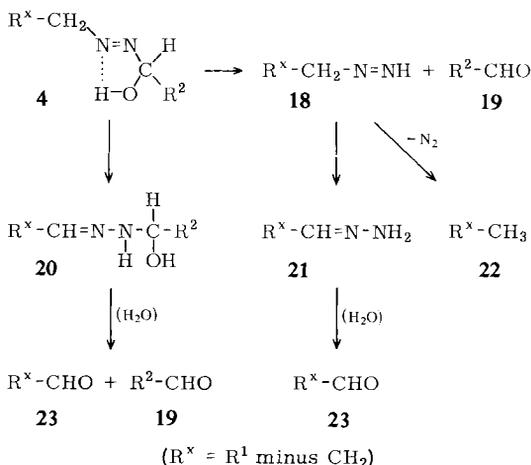
<sup>24</sup>) B. F. Joffe und V. S. Stopkij, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 1333.

Zur Sicherung der Konstitution von **9** und damit indirekt der Azo-alkohole **4** wurden die Hydrazide **9** auf unabhängigem Wege aus Alkylhydrazinen **10** — für die z.T. verbesserte Synthesen ausgearbeitet wurden — und Carbonsäureestern **11** synthetisiert. Ihre Hydrochloride stimmen in allen physikalischen Eigenschaften mit den aus den Azo-alkoholen **4** erhaltenen überein.

Die Hydrazide **9** sind bei günstigen Substituenten auch gut aus Alkoxy-diazonium-Salzen **1** und Carboxylat-Ionen **13** zugänglich, wobei die Acyldiazene **12** nicht isoliert werden müssen<sup>9)</sup>.

### Zersetzung

Die niederen Glieder der Azo-alkohole **4** ( $R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, R^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ ) zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur, wobei der unvermeidliche Wassergehalt eine Rolle spielen kann. Verfolgt man die Zersetzung IR-spektroskopisch in einer Gasküvette, so registriert man als überwiegende Endprodukte *zwei* Aldehyde, sofern die beiden Alkylreste ungleich sind. Gaschromatographie des Zersetzungsgemisches bestätigt diesen Befund. Damit kann der Zerfall nur dann durch das Schema **4**  $\rightarrow$  **18** + **19** interpretiert werden, wenn man eine Isomerisierung des Alkyldiazens **18** zum Hydrazon **21** annimmt, bevor **18**, wie zu erwarten<sup>25)</sup>, in Stickstoff und das Alkan  $R^X-\text{CH}_3$ , **22**, zerfällt. Das Alkan ließ sich bisher ebensowenig nachweisen wie das Methyldiazan (**18**,  $R^X = \text{H}$ ), obwohl für **18** unter etwas anderen Bedingungen IR-Banden in der Gasphase beschrieben sind<sup>26)</sup>.



Der dem Rest  $R^X-\text{CH}_2$  entsprechende Aldehyd **23** müßte dann durch Hydrolyse — evtl. auch über eine Redoxreaktion — aus **21** entstehen.

Als weitere, aber weniger wahrscheinliche Alternative bietet sich die Isomerisierung von **4** zu **20** an, aus dem dann die Aldehyde **23** und **19** hervorgehen könnten.

<sup>25)</sup> P. C. Huang und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2354, 2362, 2367 (1968).

<sup>26)</sup> M. N. Ackermann, J. L. Ellerson und D. H. Robinson, J. Amer. chem. Soc. **90**, 7173 (1968).

Daß die Azo-alkohole **4**, allerdings im basischen Medium, tatsächlich in die Alkyldiazene **18** und Aldehyde **19** zerfallen können, ist ein wichtiger Punkt der folgenden Mitteilung<sup>11)</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen/Rhein, für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Dr. J. Cramer, Dr. H. Hansen, Doz. Dr. H. Quast und Dr. D. Scheutzwow sowie Prof. Dr. J. F. Bunnett, danken wir für Anregungen und Diskussionen, Frau M. Bischoff und Fräulein H. Feenders für die Aufnahme von NMR-Spektren.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden mit einem Gerät der Fa. Büchi im Röhrchen gemessen. Stickstoffanalysen wurden im Chemischen Institut der Universität angefertigt, C,H,N-Analysen außerdem von der Fa. Beetz, Kronach. 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. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät CH4-Atlas-MAT bestimmt.

Lösungsmittel: Acetonitril wurde mit Kaliumcarbonat vorgetrocknet, mehrmals über Phosphorpentoxid destilliert und unter Stickstoff über eine Kolonne bis zur spektroskopischen Reinheit fraktioniert. Das Solvens wird in dunklen Flaschen unter Stickstoff aufbewahrt. Methylenchlorid und Äthylenchlorid wurden mit Calciumchlorid getrocknet, anschließend über Phosphorpentoxid destilliert.

*Isobutyl-tert.-butyl-amin-hydrochlorid*: 1 Mol *tert.-Butylamin* (73.1 g) und 0.5 Mol (68.5 g) *Isobutylbromid* werden 24 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Dann setzt man unter Kühlung 2 Mol 10*n* NaOH zu und rührt einige Stunden bei Raumtemp. Die Aminschrift wird abgetrennt, die wäßr. Phase zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Phasen werden über KOH getrocknet und der Äther zusammen mit dem überschüss. *tert.-Butylamin* abdestilliert. Zum Destillationsrückstand gibt man 150 ccm Äther und extrahiert das *sekundäre Amin* mit 2*n* HCl als Hydrochlorid. Nach dem Abrotieren des Wassers erhält man 17 g (20%) *Hydrochlorid*. Aus Alkohol/Äther farblose Blättchen vom Schmp. 205–210°.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 8.7 (d, 6H); 8.47 (s, 9H); 8.1–7.5 (m, 1H); 7.47–7.0 (m, 2H); 1.75–0.4 (NH, 2H).

C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>N]Cl (165.7) Ber. N 8.45 Cl 21.39 Gef. N 8.45 Cl 21.49

*n-Butyl-tert.-butyl-amin*: Zu 2 Mol *tert.-Butylamin* (146.2 g) tropft man unter Rühren 1 Mol (137.1 g) *n-Butylbromid* und erhitzt 6–8 Stdn. bei 100°. Unter Eiskühlung setzt man 4 Mol 10*n* NaOH zu und rührt einige Stdn. bei Raumtemp. Man trennt die Aminschrift ab und äthert die wäßrige Phase zweimal aus. Die vereinigten Phasen werden über KOH getrocknet und anschließend über eine kurze Kolonne fraktioniert. Bei 125–130° gehen 98.7 g (76%) des *sekundären Amins* über.

IR (Film): 3250/cm (ν<sub>N–H</sub>).

NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 9.7–9.3 (NH, 1H); 9.1 (t, 3H); 8.95 (s, 9H); 8.8–8.4 (m, 4H); 7.6–7.3 (m, 2H).

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N (129.1) Äquivalentgewicht in HClO<sub>4</sub>/AcOH Gef. 129

*Methyl-neopentyl-amin-hydrochlorid*: Zu 28 g (0.72 Mol)  $LiAlH_4$  in 500 ccm trockenem Äther gibt man unter Eiskühlung anteilig 32 g (0.25 Mol) wasserfreies  $AlCl_3$  vorsichtig zu. Dann werden 0.18 Mol *Pivalinsäure-methylamid* über 4–5 Stdn. langsam heißdampf-extrahiert. Man heizt am zweckmäßigsten mit einem Luftbad, damit man die stark exotherme Reaktion jederzeit unter Kontrolle hat. Nach dem Abkühlen zersetzt man unter Eiskühlung und mit Kühlfalle auf dem Rückflußkühler zunächst tropfenweise mit 50 ccm Wasser, dann mit 30 g  $NaOH$  in 170 ccm Wasser. Man dekantiert vom körnigen Niederschlag ab, wäscht diesen nochmals mit 160 ccm Äther nach und extrahiert das restliche Amin mit Äther in einem Heißextraktor. In die vereinigten, über  $Na_2SO_4$  getrockneten Ätherlösungen leitet man unter Kühlen und Rühren langsam trockenes  $HCl$ -Gas ein. Dabei fallen die farblosen Kristalle des *Amin-hydrochlorids* aus, Ausb. 21.8 g (88%), Schmp. 270–275°.

$C_6H_{16}N_2Cl$  (137.7) Ber. N 10.17 Cl 25.76 Gef. N 9.97 Cl 25.63

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.84 (s, 9H); 7.24 (m, 5H); 1.0 (breit, 2H).

*Allgemeine Darstellung der Nitrosamine 5 nach l. c.*<sup>27)</sup>

0.5 Mol *Amin-hydrochlorid* werden in ca. 100 ccm Wasser gelöst. Man gibt 50 ccm *Eisessig* zu und läßt langsam 95 g  $NaNO_2$  in 150 ccm Wasser bei 25–35° unter Rühren zutropfen. Man rührt noch 1 Stde., kühlt dann mit Eis und setzt langsam 180 ccm 10*n*  $NaOH$  zu. Das *Nitrosamin* wird mehrmals mit Äther extrahiert, der Ätherextrakt über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Den Rückstand reinigt man durch Destillation. Die neu dargestellten Nitrosamine sind hellgelbe Substanzen von ausgezeichnetem Kristallisationsvermögen.

*n-Butyl-tert.-butyl-nitrosamin (5c)*: Ausb. 66%, Sdp.<sub>14</sub> 90–91 .

$C_8H_{18}N_2O$  (158.3) Ber. C 60.72 N 17.70 Gef. C 60.46 N 17.72

UV ( $CH_3OH$ ):  $\lambda_{max}$  355 nm ( $\epsilon$  60); 230 (6200).

IR ( $CCl_4$ ): 1412, 1445/cm ( $N=O$ ).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  9.30–8.9 (3H, m); 8.9–8.55 (4H, m); 8.45 (9H, s); 6.75–6.49 (2H, m).

*Isobutyl-tert.-butyl-nitrosamin (5d)*: Ausb. 75%, Sdp.<sub>14</sub> 103–105°.

$C_8H_{18}N_2O$  (158.3) Ber. C 60.72 N 17.70 Gef. C 60.76 N 17.78

UV ( $CH_3OH$ ):  $\lambda_{max}$  350 nm ( $\epsilon$  67); 231 (7800).

IR ( $CCl_4$ ): 1416, 1450/cm ( $N=O$ ).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  9.17 (6H, d); 8.44 (9H, s); 8.33–7.9 (1H, m); 6.69 (2H, d).

*Methyl-neopentyl-nitrosamin (5f)*: Ausb. 88%, Sdp.<sub>14</sub> 76–77°.

$C_6H_{14}N_2O$  (130.2) Ber. C 55.36 H 10.84 N 21.51 Gef. C 55.61 H 11.17 N 21.38

UV ( $CH_3OH$ ):  $\lambda_{max}$  349 nm ( $\epsilon$  85); 233 (6900).

IR ( $CCl_4$ ): 1432, 1458/cm ( $N=O$ ).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\tau$  9.08, 8.97 (9H, s); 6.95, 6.17 (3H, s); 6.62, 6.05 (2H, s).

*Allgemeine Darstellung der 2-Alkoxy-1,1-dialkyl-diazonium-tetrafluoroborate 6 nach l. c.*<sup>7)</sup>

Zur Suspension von 100 mMol *Trimethyloxonium-tetrafluoroborat* (14.5 g) in 20 ccm trockenem Methylenchlorid gibt man unter Rühren anteilig eine Lösung von 100 mMol *Nitrosamin* in 20–30 ccm  $CH_2Cl_2$ . Die Reaktion setzt mehr oder weniger heftig ein. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird noch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Ist das Reaktionsprodukt

<sup>27)</sup> D. F. Heath und R. A. Mattocks, J. chem. Soc. [London] 1961, 4226.

in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwer löslich und fällt es zum Teil aus, wird langsam mit 150 ccm Äther versetzt und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert. Ist das *Alkoxy-diazonium-Salz* im Solvens gut löslich oder entstehen zwei Schichten, wird der Reaktionsansatz auf  $-20^\circ$  abgekühlt und dann vorsichtig unter Reiben mit einem Glasstab Äther zugesetzt, bis kein Produkt mehr ausfällt. Zur Reinigung fällt man mehrmals aus Methylenchlorid/Äther um oder friert aus wenig Aceton aus.

*2-Methoxy-1-n-butyl-1-tert.-butyl-diazonium-tetrafluorborat (6c)*: Ausb. 67%, Zers.-P.  $100-102^\circ$ .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]\text{BF}_4$  (260.1) Ber. C 41.56 H 8.14 N 10.77 Gef. C 41.25 H 8.11 N 10.82

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  222 nm ( $\epsilon$  7100).

IR (Nujol): 1550/cm (N=N).

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMS extern):  $\tau$  9.18–8.9 (3H, m); 8.75–8.14 (13H, m, davon bei 8.3 9H, s); 5.75–5.52 (2H, m); 5.2 (3H, s).

*2-Methoxy-1-isobutyl-1-tert.-butyl-diazonium-tetrafluorborat (6d)*: Ausb. 74%, Zers.-P.  $85-86^\circ$ .

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}]\text{BF}_4$  (260.1) Ber. C 41.56 H 8.14 N 10.77 Gef. C 41.35 H 8.00 N 10.60

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  225 nm ( $\epsilon$  6400).

IR (Nujol): 1545/cm (N=N).

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMS extern):  $\tau$  9.0 (6H, d); 8.3 (9H, s); 7.79–7.34 (1H, m); 5.76 (2H, d); 5.19 (3H, s).

*2-Methoxy-1-methyl-1-neopentyl-diazonium-tetrafluorborat (6f)*: Ausb. 93%, Schmp.  $57-59^\circ$ .

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}]\text{BF}_4$  (232.0) Ber. C 36.23 H 7.38 N 12.07 Gef. C 36.34 H 6.98 N 11.91

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  227 nm ( $\epsilon$  6700).

IR (Nujol): 1560/cm (N=N).

NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , TMS extern):  $\tau$  8.9 (9H, s); 5.97, 5.76 (3H, s); 5.67, 5.09 (2H, s); 5.03 (3H, s).

*2-tert.-Butoxy-1-methyl-1-neopentyl-diazonium-hexachloroantimonat (entspr. 6f, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> statt OCH<sub>3</sub>)*: Zu 6.0 g (20 mMol) *Antimonpentachlorid* in 50 ccm Methylenchlorid werden unter Eiskühlung 2.6 g (20 mMol) *Methyl-neopentyl-nitrosamin (5f)* in 25 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Nach 1 Stde. wird eine Lösung von 1.86 g (20 mMol) *tert.-Butylchlorid* in 30 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Der zuerst entstandene Niederschlag löst sich dabei wieder auf. Man rührt noch 1 Stde. bei Raumtemp., zieht das Solvens i. Vak. ab und digeriert mit Äthanol. Zur Reinigung wird aus Acetonitril/Äther umgefällt: 3.7 g (35%) farblose Nadeln vom Zers.-P.  $108-109^\circ$ . In allen zur Reinigung verwendeten Lösungsmitteln tritt dabei eine tiefblaue bis violette Färbung auf, die beim Stehenlassen langsam verblaßt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}]\text{SbCl}_6$  (521.8) Ber. C 23.02 H 4.44 N 5.37 Gef. C 23.26 H 4.71 N 5.35

UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  269 nm ( $\epsilon$  9600), 229 (9900).

IR (Nujol): 1550/cm (N=N).

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  8.83 (9H, s); 8.22 (9H, s); 5.57 (2H, s); 5.9 (3H, s).

*2-Hydroxymethyl-1-tert.-butyl-diazen (4a) aus 6a*: 4.36 g (20 mMol) **6a**<sup>7)</sup> werden in 30 ccm Wasser gelöst und langsam unter Rühren und Eiskühlung zu 3.45 g (25 mMol) wasserfreiem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 15 ccm Wasser getropft. Nach beendeter Gasentwicklung (Blasenzähler) wird von ausgefallenem  $\text{KBF}_4$  abfiltriert, dieses mit wenig Wasser gewaschen. Die wäbr. Phase extrahiert man mehrmals mit Äther, trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel bei  $10^\circ$

i. Vak. Das zurückbleibende gelbe Öl wird bei 25–28°/14 Torr unter Kühlen der Vorlage destilliert. Man erhält 1.46 g (63%) einer fast farblosen Flüssigkeit von angenehmem Geruch und hoher Flüchtigkeit. Die Ausbeute variiert sehr stark mit der Sorgfalt und Dauer der Aufarbeitung; sie erreicht 78% (aus dem UV-Spektrum des Reaktionsansatzes ermittelt).

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (116.2) Ber. C 51.70 H 10.41 N 24.12 Gef. C 51.45 H 10.85 N 23.97

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 8.75 (9H, s); 5.42 (1H, OH); 4.68 (2H, breit).

Als Rückstand verbleiben wechselnde Mengen *1-tert.-Butyl-2-formyl-hydrazin* (**9a**).

*2-Hydroxymethyl-1-neopentyl-diazen* (**4f**) aus **6f**: 30 mMol (7.0 g) *Diazoniumsalz* in 30 ccm Wasser werden langsam unter Eiskühlung zu 10.3 g (75 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 150 ccm Wasser getropft. Die Lösung färbt sich sofort intensiv gelb. Nach dem Zutropfen rührt man noch 1 Stde., dann extrahiert man zunächst dreimal mit je 40 ccm Äther, schließlich zweimal mit je 50 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; man trocknet die vereinigten Extrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Bei 20–23°/0.01 Torr gehen 850 mg (22%) **4f** als gelbe Flüssigkeit über.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (130.2) Ber. C 55.36 H 10.84 N 21.51 Gef. C 55.19 H 10.71 N 21.70

NMR (CS<sub>2</sub>): τ 8.97 (9H, s); 6.37 (2H, t, *J* = 2 Hz); 5.7–5.3 (OH); 4.7 (2H, t, *J* = 2).

*1-Äthyl-2-[α-hydroxy-äthyl]-diazen* (**4g**) aus **6g**: Zu 1.72 g (12.5 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 ccm Wasser tropft man bei Eiskühlung langsam die Lösung von 2.2 g (10 mMol) **6g**<sup>7)</sup> in 20 ccm Wasser. Nach beendeter Gasentwicklung arbeitet man rasch mit Äther auf, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zieht das Lösungsmittel bei 10° i. Vak. ab und destilliert über Molekularsieb 4Å. Bei Sdp.<sub>14</sub> 20° (Badtemp. 30–40°) erhält man 550 mg (54%) **4g** als blaßgelbe Flüssigkeit, die sich bei Raumtemp. unter Gasentwicklung zersetzt.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (102.1) Ber. C 47.04 H 9.87 N 27.43 Gef. C 46.80 H 9.80 N 27.10

NMR (D<sub>2</sub>O, TMS extern): τ 8.77 (3H, t, *J* = 7.5 Hz); 8.68 (3H, d, *J* = 6.5); 6.17 (2H, q, *J* = 7.5); 5.08 (1H, q, *J* = 6.5); die beiden Quadrupletts zeigen eine zusätzliche Feinaufspaltung.

*1-Methyl-2-hydroxymethyl-diazen* (**4h**) aus **6h**: 27 ccm der Lösung A [10.4 g (75 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 30 ccm Wasser] werden gleichzeitig mit 5.7 g (30 mMol) **6h** in 25 ccm Wasser langsam zu 3 ccm der Lösung A unter Eis/Kochsalzkühlung getropft. Die filtrierte, tiefgelbe, wäßrige Lösung wird wegen beginnender Zersetzung rasch mit Methylenchlorid extrahiert. Man trocknet die organische Phase mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel bei ca. 10° i. Vak. Aus dem Rückstand destillieren über Molekularsieb 4Å bei 20–25°/14 Torr 0.8–1.5 g **4h**, das noch etwas Wasser enthält.

NMR (D<sub>2</sub>O, TMS extern): τ 6.2 (3H, t, *J* = 2 Hz); 4.85 (2H, q, *J* = 2).

Bei 25–30°/0.01 Torr gehen 160 mg (7%) *Dimethylnitrosamin* (**5h**) über.

*2-[α-Hydroxy-äthyl]-1-tert.-butyl-diazen* (**4b**) aus **6b**: Zu 6.9 g (50 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 30 ccm Wasser tropft man unter Rühren bei 20–25° langsam die Lösung von 9.28 g (40 mMol) **6b** in Wasser. Die Umsetzung verläuft relativ langsam; es scheidet sich eine gelbe Schicht über der wäßr. Phase ab. Ist die Gasentwicklung beendet, arbeitet man auf und fraktioniert das erhaltene Öl bei 28–30°/14 Torr; 2.23 g (43%) gelbe Flüssigkeit.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (130.2) Ber. C 55.35 H 10.83 N 21.58

Gef. C 55.45 H 10.47 N 21.60 Mol.-Gew. 130 (Massenspektrum)

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 8.75 (9H, s); 8.57 (3H, d); 5.6 (OH); 4.88 (1H, q).

Bei 20–25°/0.01 Torr gehen 1.15 g (22%) *Äthyl-tert.-butyl-nitrosamin* (**5b**) über. Die Trennung beider Substanzen gelingt am besten durch präparative Gaschromatographie.

Der Destillationsrückstand wird mit Cyclohexan extrahiert; durch Ausfällen mit Petroläther werden 120 mg (2%) *Essigsäure-[N'-tert.-butyl-hydrazid]* (**9b**) erhalten.

*2-[ $\alpha$ -Hydroxy-*n*-butyl]-1-*tert*-butyl-diazen (4c) aus 6c:* Zu 3.31 g (25 mMol)  $K_2CO_3$  in 20 ccm Wasser tropft man bei 35–40° langsam eine wäbr. Lösung von 5.2 g (20 mMol) **6c**. Nach beendeter Gasentwicklung arbeitet man wie üblich auf und destilliert. Bei 25–30°/0.01 Torr gehen 878 mg (28%) Diazen über.

$C_8H_{18}N_2O$  (158.3) Ber. C 60.72 H 11.47 N 17.70 Gef. C 61.00 H 11.47 N 17.90

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.77 (9H, s); 9.2–8.88 (3H, m); 8.64–8.08 (4H, m); 5.78 (OH); 5.07–4.8 (1H, m).

Bei Sdp.<sub>0.01</sub> 40–45° erhält man 134 mg (4%) *n*-Butyl-*tert*-butyl-nitrosamin (**5c**).

*2-[ $\alpha$ -Hydroxy-isobutyl]-1-*tert*-butyl-diazen (4d) aus 6d:* 5.8 g (20 mMol) **6d** in 50 ccm Wasser werden unter Rühren zur Lösung von 1.5 Äquivv.  $K_2CO_3$  in 20 ccm Wasser bei 40–45° getropft. Nach beendeter Reaktion wird vom Niederschlag abfiltriert und die wäbr. Phase mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen rotiert man den Äther vorsichtig ab und destilliert bei 20–22°/0.01 Torr 1.72 g (55%) einer aromatisch riechenden Flüssigkeit.

$C_8H_{18}N_2O$  (158.3) Ber. C 60.72 H 11.47 N 17.70 Gef. C 60.93 H 11.33 N 17.75

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  9.1 (3H, d); 8.95 (3H, d); 8.75 (9H, s); 8.0–7.35 (1H, m); 5.25 (OH); 5.0 (1H, d).

*Reaktion von 2-Methoxy-1-*tert*-butyl-1-benzyl-diazonium-tetrafluorborat (6e) mit NaHCO<sub>3</sub> in Wasser:* 80 mMol Diazoniumsalz, in 160 ccm Wasser/Acetonitril 10 : 2 gelöst, werden bei Raumtemp. unter Rühren zu 40 g  $NaHCO_3$  (0.47 Mol) in 30 ccm Wasser getropft. Nach beendeter Reaktion arbeitet man mit Äther auf, trocknet die Ätherphase über  $MgSO_4$  und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Das zurückbleibende Öl wird i. Vak. fraktioniert.

Bei 63–64°/14 Torr gehen 4.3 g (51%) Benzaldehyd über. Als Vorlauf erhält man 80 mg (1.4%) *tert*-Butylalkohol, der nicht quantitativ erfaßt wurde. Als 3. Fraktion destillieren bei 38–40°/0.01 Torr 965 mg (11%) farblose, ölige Flüssigkeit, durch Spektren als *Benzylalkohol* identifiziert. Bei Sdp.<sub>0.01</sub> 95–100° erhält man 2.04 g (16%) *tert*-Butyl-benzyl-nitrosamin (**5e**) als zähes, gelbes Öl, das langsam erstarrt. Alle Produkte wurden durch Siedepunkte, Brechungsindices und Spektren mit Vergleichsmaterial identifiziert.

#### Allgemeine Vorschrift zur Veresterung der Azo-alkohole (4)

Zu 10 mMol (1.02 g) frisch destilliertem Acetanhydrid und 1.1 g (12 mMol) Pyridin gibt man 10 mMol Azo-alkohol, schüttelt kräftig durch und beläßt mehrere Stdn. bei Raumtemp. Die Reaktionsdauer richtet sich nach der Reaktivität und Beständigkeit der eingesetzten Azo-alkohole. Man gießt auf Eis, extrahiert das gelbliche Öl mit Äther, wäscht die Ätherphase neutral, trocknet über  $MgSO_4$ , zieht den Äther vorsichtig ab und destilliert i. Vak.

*2-Acetoxyethyl-1-*tert*-butyl-diazen (8a):* 20 Stdn., Sdp.<sub>14</sub> 52–55°, Ausb. 63%.

$C_7H_{14}N_2O_2$  (158.2) Ber. C 53.14 H 8.92 N 17.70 Gef. C 53.24 H 8.60 N 17.98  
NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.8 (9H, s); 7.83 (3H, s); 4.77 (2H, s).

*2-[ $\alpha$ -Acetoxy-äthyl]-1-*tert*-butyl-diazen (8b):* 20 Stdn., Sdp.<sub>24</sub> 54–56°, Ausb. 61%.

$C_8H_{16}N_2O_2$  (172.2) Ber. C 55.79 H 9.36 N 16.27 Gef. C 56.07 H 9.69 N 16.41  
NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.8 (9H, s); 8.62 (3H, d); 7.84 (3H, s); 4.1 (1H, q).

*2-[ $\alpha$ -Acetoxy-*n*-butyl]-1-*tert*-butyl-diazen (8c):* 20 Stdn., Sdp.<sub>0.1</sub> 29–30°, Ausb. 85%.

$C_{10}H_{20}N_2O_2$  (200.2) Ber. C 59.97 H 10.07 N 13.99 Gef. C 59.72 H 9.71 N 13.98  
NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  9.3–8.9 (3H, m); 8.8–8.14 (m, 13H, davon bei 8.8 9H, s); 7.85 (3H, s); 4.1 (1H, t).

2-[ $\alpha$ -Acetoxy-isobutyl]-1-tert.-butyl-diazen (**8d**): 20 Stdn., Sdp.<sub>0.1</sub> 22–25°, Ausb. 83%.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (200.2) Ber. C 59.97 H 10.07 N 13.99 Gef. C 60.25 H 9.98 N 13.87  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  9.07, 9.05 (6H, d); 8.77 (9H, s); 8.75–8.34 (1H, m); 7.85 (3H, s); 4.23 (1H, d).

2-Acetoxyethyl-1-neopentyl-diazen (**8f**): 20 Stdn., Sdp.<sub>0.1</sub> 20°, Ausb. 53%.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (172.2) Ber. C 55.79 H 9.36 N 16.27 Gef. C 55.93 H 9.20 N 16.41  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.97 (9H, s); 7.81 (3H, s); 6.4 (2H, t,  $J = 1.5$  Hz); 4.28 (2H, t,  $J = 1.5$ ).

1-Äthyl-2-[ $\alpha$ -acetoxy-äthyl]-diazen (**8g**): 6 Stdn., Sdp.<sub>14</sub> 30–35°, Ausb. 28%.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (144.2) Ber. C 49.99 H 8.39 N 19.43 Gef. C 50.25 H 8.50 N 19.07  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.7 (3H, t,  $J = 7$  Hz); 8.58 (3H, d,  $J = 6.5$ ); 7.85 (3H, s); 6.1 (2H, q,  $J = 7$  mit d,  $J = 2$ ); 4.03 (1H, q,  $J = 6.5$  mit t,  $J = 2$ ).

1-Methyl-2-acetoxyethyl-diazen (**8h**): 6 Stdn., Sdp.<sub>14</sub> 30–40°, wegen Zers. ist eine genaue Ausbeuteangabe nicht möglich.

NMR (D<sub>2</sub>O, TMS extern):  $\tau$  7.9 (3H, s); 6.3 (3H, t,  $J = 2$  Hz); 4.47 (2H, q,  $J = 2$ ).

1-Methyl-2-[ $\alpha$ -acetoxy-neopentyl]-diazen (**8j**): 4 Stdn., Sdp.<sub>0.1</sub> 20–22°, Ausb. 30%.

C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (172.2) Ber. C 55.79 H 9.36 N 16.27 Gef. C 55.55 H 9.18 N 16.30  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.95 (9H, s); 7.87 (3H, s); 6.17 (3H, d,  $J = 2$  Hz); 4.44 (1H, q,  $J = 2$ ).

#### Umwandlung der Azo-alkohole **4** in die Säurehydrazid-hydrochloride **7**

Zu 5 mMol der destillierten Azo-alkohole **4**, in 100 ccm trockenem Äther gelöst, leitet man unter Eiskühlung und Rühren langsam trockenen Chlorwasserstoff ein. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag. Man filtriert, wäscht mit Äther und kristallisiert die Hydrochloride entweder aus wenig Alkohol oder Chloroform um oder fällt aus diesen Lösungsmitteln mit Äther.

1-tert.-Butyl-2-formyl-hydrazin-hydrochlorid (**7a**): Ausb. 63%, Schmp. 172–173°.

C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (152.6) Ber. Cl 23.23 N 18.35 Gef. Cl 23.28 N 18.29  
NMR (D<sub>2</sub>O, TMS extern):  $\tau$  8.57 (9H, s); 5.07 (entstandenes HOD, 3H, s); 1.6 (1H, s).

1-tert.-Butyl-2-acetyl-hydrazin-hydrochlorid (**7b**): Ausb. 65%, Schmp. 185–187°.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (166.7) Ber. Cl 21.27 N 16.81 Gef. Cl 21.18 N 16.76  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.5 (9H, s); 7.67 (3H, s); 0.03 (2H); –2.05 (1H).

1-tert.-Butyl-2-n-butyryl-hydrazin-hydrochlorid (**7c**): Ausb. 71%, Schmp. 166–167°.

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (194.7) Ber. Cl 18.21 N 14.39 Gef. Cl 18.25 N 14.37  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  9.2–8.7 (3H, m); 8.5 (9H, s); 8.5–7.9 (2H, m); 7.6–7.2 (2H, m); 0.5 bis –0.4 (2H, NH); –2.1 (1H, NH).

1-tert.-Butyl-2-isobutyryl-hydrazin-hydrochlorid (**7d**): Ausb. 82%, Schmp. 173–175°.

C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (194.7) Ber. Cl 18.21 N 14.39 Gef. Cl 18.17 N 14.33  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.8 (6H, d); 8.47 (9H, s); 7.2–6.4 (1H, m); 0.24 bis –0.8 (2H, NH); –2.06 (1H, NH).

1-Neopentyl-2-formyl-hydrazin-hydrochlorid (**7f**): Ausb. 78%, Schmp. 105–107°.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (166.7) Ber. Cl 21.27 N 16.81 Gef. Cl 21.35 N 16.75  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.9, 8.8 (9H, s); 6.77, 6.7 (2H, s); 1.5 (1H, s); –0.3 (3H, NH).

*1-Äthyl-2-acetyl-hydrazin-hydrochlorid (7g)*: Ausb. 32% (wegen Zers. des Azo-alkohols **4g**), Schmp. 98–100°.

$C_8H_{11}N_2O]Cl$  (138.6) Ber. Cl 25.28 N 20.21 Gef. Cl 25.50 N 20.25

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.6 (3H, t); 7.8 (3H, s); 6.5 (2H, q); 0.2 (2H, NH); –1.3 (1H, NH).

*1-Methyl-2-pivaloyl-hydrazin-hydrochlorid (7j)*: Ausb. 71%, Schmp. 186–191°.

$C_6H_{15}N_2O]Cl$  (166.7) Ber. Cl 21.27 N 16.81 Gef. Cl 21.40 N 17.00

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.77 (9H, s); 6.83 (3H, s), 3.8–2.0 (3H, NH).

*tert.-Butylhydrazin-hydrochlorid, in Anlehnung an l. c.<sup>28)</sup>, (entsprechend 10a)*: Zu 0.1 Mol Cyclohexanon (9.8 g) und 0.4 Mol (29.3 g) *tert.-Butylamin*, gelöst in ca. 100 ccm Wasser, trägt man unter Rühren und Eis/Kochsalzkühlung bei 0–10° in 15 Min. 0.1 Mol (11.3 g) *Hydroxylamin-O-sulfonsäure* ein und rührt noch 1 Stde. bei 10°. Man schüttelt dreimal mit je 50 ccm Toluol aus und wäscht die Toluolphase zur Entfernung überschüss. Amins zweimal mit eiskalter 10proz. *Oxalsäure*. Die Toluollösung wird mit 0.1 Mol verd. *Salzsäure* unterschichtet und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die wäßr. Phase wird abgetrennt, das Wasser abrotiert und der Rückstand aus Alkohol (evtl. mit A-Kohle) umkristallisiert. 7.3 g (59%) farblose Nadeln vom Schmp. 186–188° (Lit.<sup>29)</sup>: 187–189°.

*Neopentylhydrazin-hydrochlorid (entsprechend 10f) aus Pivalinsäurehydrazid*: Wie *Methylnopentyl-amin-hydrochlorid* (s. S. 1097). Ausb. 18.3 g (73%), farblose Nadeln aus Äthanol/Äther vom Schmp. 232–237°.

$C_5H_{15}N_2]Cl$  (138.6) Ber. Cl 25.57 N 20.21 Gef. Cl 25.60 N 20.02

NMR (freie Base,  $CCl_4$ ):  $\tau$  9.05 (9H, s); 7.45 (2H, s); 6.67 (3H, s).

*Darstellung der Carbonsäurehydrazide 9 aus Carbonsäureestern 11 und Alkylhydrazinen 10*

*1-tert.-Butyl-2-formyl-hydrazin (9a)*: Zu 2.2 g (34 mMol) *tert.-Butylhydrazin* gibt man 2.5 g (42 mMol) *Ameisensäure-methylester*. Man läßt 3 Tage stehen und evakuiert das Reaktionsgefäß. Nach längerem Stehen i. Vak. kristallisieren 3.18 g (81%) farblose Nadeln vom Schmp. 44–46°.

$C_5H_{12}N_2O$  (116.2) Ber. C 51.70 H 10.41 N 24.11 Gef. C 51.69 H 10.23 N 24.02

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.9 (9H, s); 5.9–4.1 (1H, NH); 1.9 (1H, s); 1.8 (1H, NH).

*1-Neopentyl-2-formyl-hydrazin (9f)*: Zu 25 mMol (1.5 g) frisch destilliertem *Ameisensäure-methylester* gibt man 10 mMol (1.02 g) frisch destilliertes *Neopentylhydrazin*. Man schüttelt gut durch und läßt 3 Tage stehen. Nicht umgesetztes Ausgangsmaterial wird i. Vak. entfernt. Als Rückstand verbleiben 870 mg (67%) farbloses, viskoses Öl, Schmp. 8°.

$C_6H_{14}N_2O$  (130.2) Ber. C 55.36 H 10.84 N 21.51 Gef. C 55.61 H 10.66 N 21.33

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  9.04, 9.02 (9H, s); 7.34, 6.8 (2H, s); 6.0–5.4 (1H, NH); 1.95 (1H, s); 1.8–1.66 (1H, NH).

*1-Äthyl-2-acetyl-hydrazin (9g)*: 24 mMol (1.44 g) *Äthylhydrazin* werden mit 50 mMol *Essigsäure-methylester* (beide frisch destilliert) 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nicht umgesetzte Produkte werden i. Vak. entfernt; als Rückstand verbleiben 1.85 g (85%) farbloses, kristallines Festprodukt vom Schmp. 39–40°.

$C_4H_{10}N_2O$  (102.1) Ber. N 27.43 Gef. N 27.22

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau$  8.9 (3H, t); 8.04 (3H, s); 7.1 (2H, q); 6.3–4.7 (1H, NH); 4.0–2.3 (1H, NH).

<sup>28)</sup> E. Schmitz und R. Ohme, J. prakt. Chem. **37**, 257 (1968).

<sup>29)</sup> P. A. S. Smith, I. M. Clegg und J. Lakritz, J. org. Chemistry **23**, 1595 (1958).

*1-Methyl-2-pivaloyl-hydrazin (9j)*: 100 mMol (4.6 g) *Methylhydrazin* und 100 mMol (11.4 g) *Pivalinsäure-methylester* werden 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Nicht umgesetzte Produkte werden i. Vak. entfernt. Der Rückstand, ein farbloses viskoses Öl, läßt sich schlecht destillieren. Ausb. 5.1 g (39%).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 9.07 (9H, s); 7.73 (3H, s); 2.8 (2H, NH).

*Carbonsäurehydrazide 9 aus Alkoxy-diazenium-Salzen nach l. c.<sup>9)</sup>*

9.3 g (40 mMol) *2-Methoxy-1-methyl-1-tert.-butyl-diazenium-tetrafluorborat (6a)* werden in 40 ccm trockenem Methylenchlorid langsam zur Suspension von 42 mMol *Natrium-carboxylat* in 40 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Man rührt 3 Stdn. bei 0°, wobei sich die Reaktionsmischung orange färbt. Vom ausgefallenen Niederschlag wird abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen. Die zurückbleibende rote *Azo-carbonylverbindung* wird wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht in reiner Form isoliert, sondern sofort zum Hydrazid reduziert.

Die Lösung des Rückstandes in 60 ccm Aceton tropft man langsam zu 20 g *Na-dithionit* in 160 ccm Wasser/60 ccm Aceton. Nach fast völliger Entfärbung wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen, der trockene Rückstand mehrmals mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Das nach dem Abziehen des Solvens erhaltene Öl wird destilliert.

*1-tert.-Butyl-2-acetyl-hydrazin (9b) aus 6a und Natriumacetat*: Ausb. 1.9 g (30%) farblose Substanz, Schmp. 58–60°.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O (130.2) Ber. C 55.36 H 10.84 N 21.51 Gef. C 55.13 H 10.62 N 21.67

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 8.9 (9H, s); 8.0 (3H, s); 6.0–4.7 (1H, NH); 2.7–1.6 (1H, NH).

*1-tert.-Butyl-2-n-butryl-hydrazin (9c) aus 6a und Natriumbutyrat*: Ausb. 850 mg (19%), Sdp.<sub>0.02</sub> 70–72° (hohe Destillationsverluste!), Schmp. 37–38°.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (158.3) Ber. C 60.72 H 11.47 N 17.70 Gef. C 60.90 H 11.66 N 17.61

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 9.07 (3H, t); 8.9 (9H, s); 8.6–8.1 (2H, m); 8.0–7.6 (2H, t); 6.6–4.9 (1H, NH); 2.1–0.8 (1H, NH).

[309/70]