

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

Alkoxy-diazenium-Salze, VII<sup>2)</sup>

## Aufklärung der Bildung von *trans*- $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazenen und deren unabhängige Synthese<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 7. September 1970)

Der Reaktionsmechanismus der Umwandlung von 2-Alkoxy-1.1-dialkyldiazenium-tetrafluorboraten **1** durch Hydroxyl-Ionen in  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene **2** wird geklärt. Als Zwischenprodukte treten freies Alkyldiazin **8** und Aldehyd **9** auf, die sich zu den  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazenen **2** oder **11** verbinden. In einer unabhängigen Synthese vereinigt sich das aus der Azocarbonsäure **12** freigesetzte Alkyldiazin **8a** mit Aldehyden **10** ebenfalls zu **2** oder **11**.

Alkoxydiazenium Salts, VII<sup>2)</sup>

Elucidation of the Reaction Leading to *trans*- $\alpha$ -Hydroxydialkyldiazenes; Independent Synthesis of these Compounds<sup>3)</sup>

The reaction of 2-Alkoxy-1.1-dialkyldiazenium tetrafluoroborates **1** with hydroxide ions yielding  $\alpha$ -hydroxydialkyldiazenes **2** occurs *via* the free alkyldiazene **8** and the aldehyde **9** as intermediates which react with one another to give the  $\alpha$ -hydroxydialkyldiazenes **2** or **11**. In an independent synthesis, the alkyldiazene liberated from the azocarboxylic acid **12** reacts with aldehydes **10** to give either **2** or **11**.

Die vorstehende Mitteilung<sup>2)</sup> beschreibt die überraschende Reaktion von Alkoxy-diazenium-Salzen **1** und Hydroxyl-Ionen, die unter Oxydation und Wanderung des Restes R<sup>2</sup>--CH<sub>2</sub> zu *trans*- $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazenen **2** führt. Auch die Basen Carboxylat<sup>4a)</sup> und Pyridin<sup>4b)</sup> (allgemein --N=CH--), die ebenfalls unerwartete Produkte liefern, greifen die  $\alpha$ -Methylengruppe von **1** an, wobei diese im ersteren Falle, ähnlich wie hier, vom N<sup>1</sup>-Atom abgetrennt wird. Beide Reaktionen beginnen mit einer Deprotonierung der  $\alpha$ -Methylengruppe zum 1.3-Dipol **3**, dessen Verhalten sich am besten mit den Grenzstrukturen  $3\beta, \gamma$ <sup>5)</sup> symbolisieren läßt<sup>4)</sup>. Man wird deshalb annehmen dürfen, daß die Reaktion mit Hydroxyl-Ionen ebenfalls über **3** verläuft. Die Deprotonierung verläuft irreversibel, da eine Lösung des Salzes **1h**\*) (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>,

\*) Die Indexbuchstaben der Alkoxy-diazenium-Salze und  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene sind aus der vorstehenden Mitteil.<sup>2)</sup> übernommen.

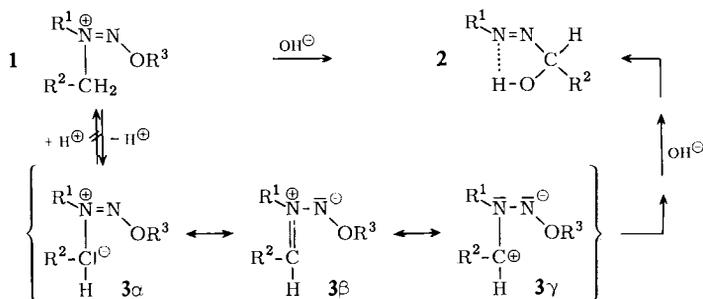
1) Aus der Dissertation G. Büttner, Univ. Würzburg 1970.

2) V. Mitteil.: G. Büttner und S. Hünig, Chem. Ber. **104**, 1088 (1971), vorstehend.

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

4) 4a) Th. Eicher, S. Hünig und H. Hansen, Chem. Ber. **102**, 2889 (1969); 4b) Th. Eicher, S. Hünig, H. Hansen und P. Nikolaus, Chem. Ber. **102**, 3159 (1969).

5) Der Anschaulichkeit wegen benutzen wir im folgenden die Grenzstruktur  $3\gamma$  trotz ihres Sextett-C-Atoms.



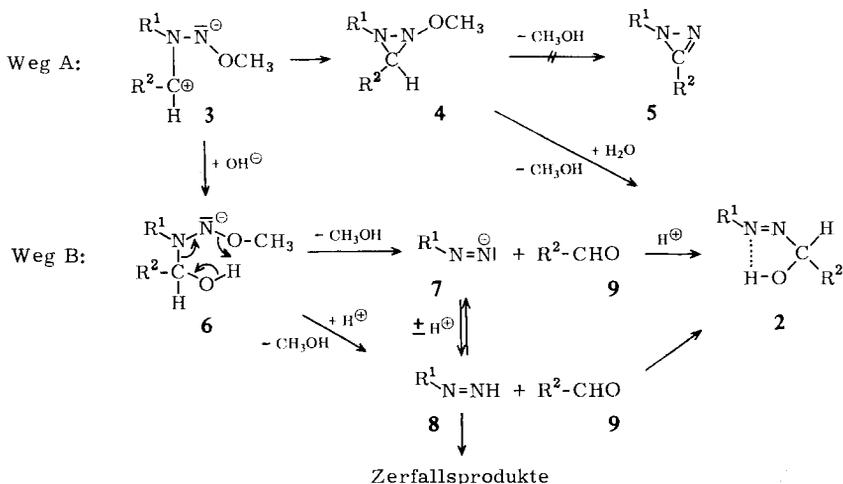
$R^2 = H, R^3 = CH_3$ ), welches unter den mildesten Bedingungen mit Hydroxyl-Ionen reagiert<sup>2)</sup>, in  $D_2O$  auch nach längerem Stehen keine Protonen austauscht (NMR). Setzt man soviel Soda zu, daß etwa 50% **1h** abgebaut werden, so ist auch im Rest kein Deuterium festzustellen. Die nachgewiesene<sup>5)</sup> Bildung des Dipols **3** kann also nicht im Nebenschluß liegen. In Übereinstimmung damit erscheint die im basischen Medium verschwindende charakteristische UV-Bande von **1a**<sup>2)</sup> bei 217 nm beim Ansäuern nicht wieder: **3** muß also rasch und irreversibel weiterreagieren.

Damit erhebt sich die Frage, wie der Dipol **3** im basischen Medium zum Azoalkohol **2** umgewandelt wird.

### Intra- oder intermolekulare Wanderung der Alkylgruppe

Die Wanderung des Alkylrestes im Dipol **3** kann grundsätzlich auf zwei Wegen erfolgen:

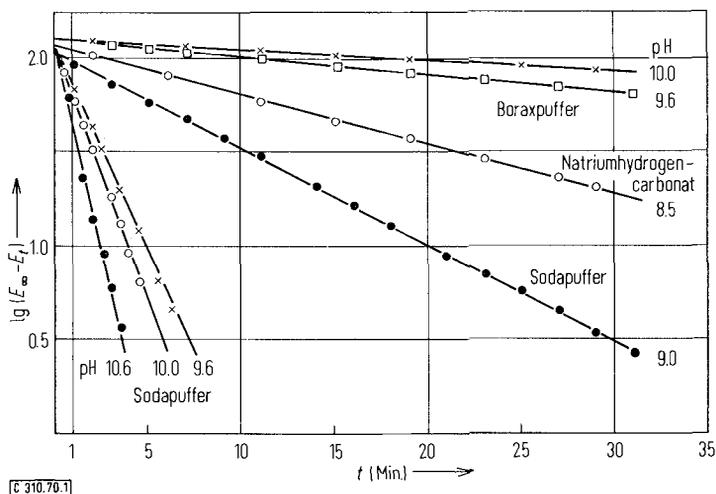
Nach A wird zunächst eine Diaziridin-Stufe **4** durchschritten, die unter Ringöffnung — Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Methanol — zu **2** führen könnte. Die Bildung des hypothetischen, antiaromatischen<sup>6)</sup> Diazirins **5** kann außer Betracht bleiben.



<sup>6)</sup> R. S. Atkinson und C. W. Rees, J. chem. Soc. [London] C 1969, 742, 772.

Nach Weg B addiert der Dipol **3** zunächst Hydroxyl-Ionen zu **6**, das unter Abspaltung von Methanol (eventuell nach Aufnahme eines Protons) in das Alkyldiazen **8** bzw. dessen Anion **7** und den Aldehyd **9** zerfällt, die sich zum Azo-alkohol **2** vereinigen. Beide Wege sind unterscheidbar, da nur auf Weg A die Abnahme an Alkoxydiazonium-Salz **1** und die Zunahme an Azo-alkohol **2** infolge intramolekularer Wanderung des Alkylrestes direkt miteinander gekoppelt sind. Die Prüfung geschah am Beispiel des 2-Äthoxy-1-methyl-1-tert.-butyl-diazonium-tetrafluorborates (**1a**) in basischen Pufferlösungen.

Wie Abbild. 1 zeigt, wird das Alkoxy-diazonium-Ion bei konstanter Basenkonzentration streng nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung abgebaut. Die Geschwindigkeit nimmt erwartungsgemäß mit steigendem pH zu, hängt aber zusätzlich sehr stark vom Puffer-Anion ab<sup>7)</sup>. Die Deprotonierung unterliegt also allgemeiner Basenwirkung (vgl. Tab. 1).



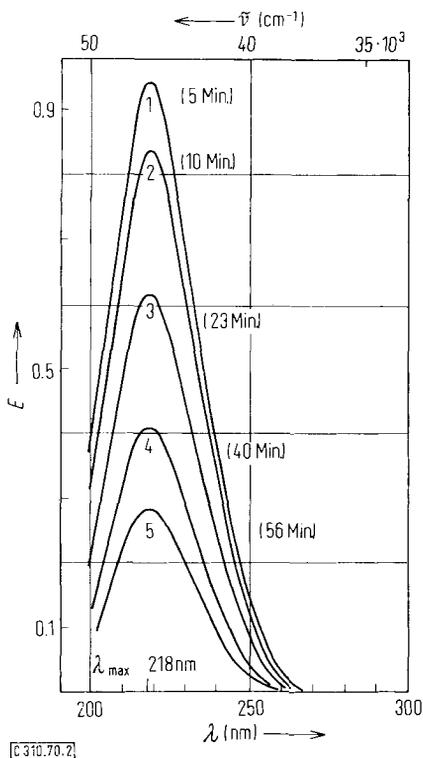
Abbild. 1. Abbau der Diazoniumsalz-Bande bei 220 nm von 2-Äthoxy-1-methyl-1-tert.-butyl-diazonium-tetrafluorborat (**1a**,  $c = 4.23 \cdot 10^{-3}$ ) durch Pufferlösungen (0.8 Mol/l)

Tab. 1. Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten<sup>8)</sup> beim Abbau von **1a** ( $c = 4.23 \cdot 10^{-3}$ ) durch Pufferlösungen (0.8 Mol/l) bei 20°

pH	$t_{1/2}$ (sec)	$k$ (sec <sup>-1</sup> )	Puffer
8.5	700	$9.9 \cdot 10^{-4}$	NaHCO <sub>3</sub>
9.0	360	$2.0 \cdot 10^{-3}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub>
9.6	80	$8.6 \cdot 10^{-3}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub>
10.0	65	$1.1 \cdot 10^{-2}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub>
10.2	60	$1.2 \cdot 10^{-2}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub>
10.6	40	$1.7 \cdot 10^{-2}$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /NaHCO <sub>3</sub>
9.6	2040	$3.3 \cdot 10^{-4}$	B(OH) <sub>3</sub> /NaOH
10.0	2220	$3.1 \cdot 10^{-4}$	B(OH) <sub>3</sub> /NaOH

<sup>7)</sup> Die unerwartete Abnahme der Deprotonierungsgeschwindigkeit beim Übergang von pH 9.6 auf pH 10.0 findet ihre Parallele in unerklärten Effekten des Borat-Ions bei verschiedenen Säure-Basen-Katalysen. Vgl. E. L. Muetterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, J. Wiley & Sons, New York 1967, S. 218.

Da laut Abbild. 2 die typische Bande von **1a** bei 220 nm abgebaut wird, ohne daß in diesem Bereich Banden vergleichbarer Intensität entstehen, dürfen aus Abbild. 1 die kinetischen Werte der Tab. 1 abgeleitet werden.



Abbild. 2. Abbau von **1a** ( $c = 3.72 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) durch Boraxpuffer pH 10.0 (0.9 Mol/l); Küvette 1 cm

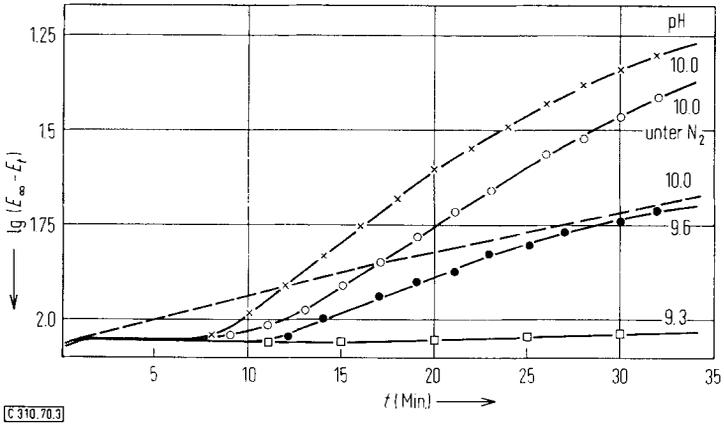
Der Aufbau der Azo-Bande von **2a** ( $R^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ) bei  $\sim 360$  nm erfolgt keineswegs so glatt. Wie Abbild. 3 lehrt, ist bei pH 10 eine sauerstoffunabhängige Induktionsperiode von  $\sim 7$  Min. vorgeschaltet, die sich bei pH 9.6 auf  $\sim 12$ , bei pH 9.3 auf über 30 Min. erhöht. Der Azo-alkohol **2a** ist unter diesen Bedingungen stabil.

Da, wie gezeigt, die Deprotonierung zum Dipol **3** irreversibel verläuft, bestimmt die Stationärkonzentration der Folgestufe(n) das Ausmaß der Bildung von **2**. Damit scheidet eine intramolekulare Umlagerung der Alkylgruppe auf Weg A über das Diaziridin **4** aus.

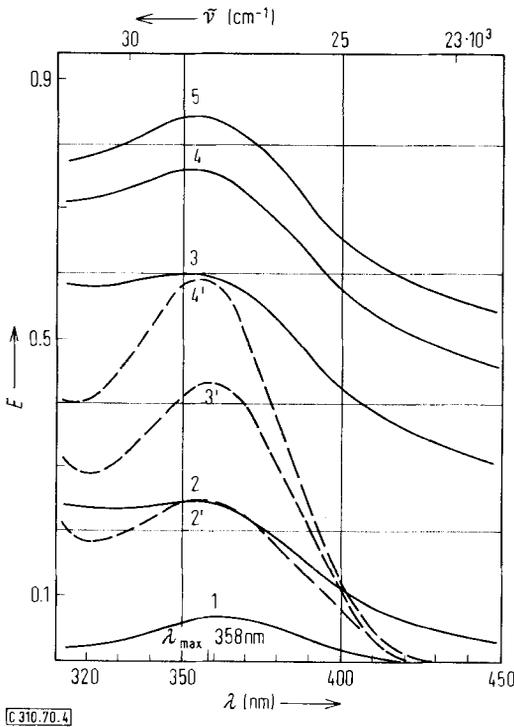
Das Ergebnis ist mit einer intermolekularen Alkylverschiebung nach Weg B vereinbar, bei der das äußerst labile Alkyldiazon<sup>9)</sup> **8** nicht nur mit dem gebildeten Aldehyd **9** zum Azo-alkohol **2** reagiert, sondern bei zu geringer Stationärkonzentration zu

<sup>8)</sup> A. Frost und R. Pearson, Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

<sup>9)</sup> P. C. Huang und E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. **90**, 2354, 2362, 2367 (1968).



Abbild. 3. Aufbau der Azo-Bande bei 352 nm bei der Reaktion von 1a ( $c = 7.6 \cdot 10^{-3}$ ) in Boraxpuffer (0.8 Mol/l). — Reaktion ohne Zusatz von Formaldehyd, - - - in Gegenwart von Formaldehyd; Küvette 10 cm



Abbild. 4. Bildung von tert.-Butylazo-methanol (2a) aus 1a ( $c = 7.6 \cdot 10^{-3}$ ) in Boraxpuffer pH 10.0 (0.8 Mol/l) in Abhängigkeit von der Zeit. — Reaktion ohne Zusatz von Formaldehyd, - - - in Gegenwart von Formaldehyd; Küvette 10 cm. Zeitabstände: 1: Beginn, 2: nach 9 Min., 3: nach 32 Min., 4: nach 40 Min., 5: nach 55 Min.; 1': = 1, 2': nach 15 Min., 3': nach 36 Min., 4': nach 50 Min.

anderen Produkten zerfallen kann. Die Ergebnisse der Abbild. 3 gewinnen besonderes Gewicht, wenn man bedenkt, daß der Aufbau der Azo-Bande ( $\epsilon \sim 15$ ) trotz Einsatzes einer 10-cm-Küvette bei rund fünfzigfach höherer Konzentration gemessen werden muß als der Abbau der Diazeniumsalz-Bande ( $\epsilon \sim 7000$ ).

Die Interpretation der offensichtlich bimolekularen Reaktion durch den oben angegebenen Weg B, die zum Azo-alkohol **2a** führt, hat folgende Konsequenzen:

- Erhöhung der Aldehydkonzentration sollte die Induktionsperiode verringern.
- Ein fremder Aldehyd sollte sich im Azo-alkohol wiederfinden.
- Ein auf unabhängigem Wege erzeugtes Alkyldiazen sollte sich mit Aldehyden zu den Azo-alkoholen **2** vereinigen.
- Ein fremdes Alkyldiazen sollte in den Azo-alkohol eingebaut werden.

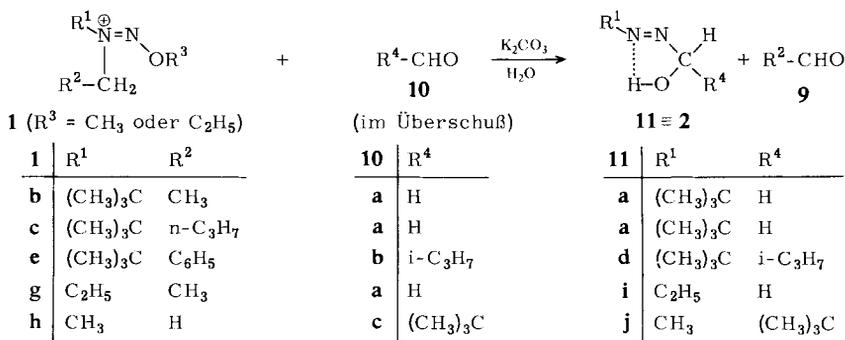
### Einfluß zugesetzter Aldehyde

#### Zusatz des gleichen Aldehyds

Nach dem postulierten Weg B wird bei Einsatz des Salzes **1a** ( $R^1 = (CH_3)_3C$ ,  $R^2 = H$ ) der Alkylrest  $R^2CH_2$  als Formaldehyd abgespalten; letzterer vereinigt sich später mit dem Alkyldiazen **8** zum Azo-alkohol **2a**. Zugesetzter Formaldehyd bringt deshalb die Induktionsperiode in Abbild. 3 zum Verschwinden. Daß ohne Formaldehyd-Zusatz beim gleichen pH wesentlich höhere Endextinktionen erreicht werden, ist nur ein scheinbarer Widerspruch. Abbild. 4 zeigt, daß ohne Formaldehyd allmählich uncharakteristische breite Absorptionsbanden aufgebaut werden, offenbar von Zersetzungsprodukten stammend, aus denen sich die Azo-Bande bei  $\sim 360$  nm nur schwach abhebt. Erst auf Zusatz von Formaldehyd erscheint das fast reine Spektrum des Azo-alkohols **2a**: ein Zeichen, daß die Zersetzungsreaktionen der Vorstufe, vermutlich des Alkyldiazens **8**, jetzt unterdrückt werden. In Bestätigung dieser Ergebnisse erhöht zugesetzter Aldehyd die präparative Ausbeute an Azo-alkoholen<sup>2)</sup>.

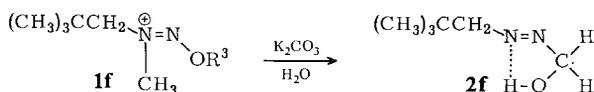
#### Zusatz eines fremden Aldehyds

Enthält die basische Reaktionslösung, der das Diazeniumsalz **1** zugefügt wird, überschüssigen, nicht aldolisierbaren Aldehyd, so wird der fremde Aldehyd in den Azo-alkohol eingebaut.

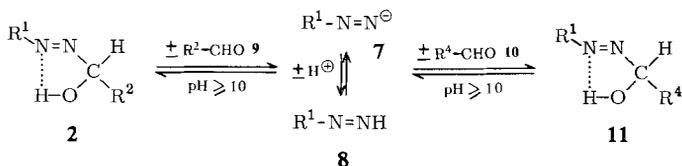


Es gelingt ohne Schwierigkeiten, bei der Reaktion der Diazeniums Salze **1b, c** Formaldehyd (**10a**) einzuführen und den Azo-alkohol **11a** (identisch mit **2a**) zu isolieren. Vermutlich wird der eindeutige Reaktionsverlauf dadurch begünstigt, daß der aus **1b** bzw. **1c** abgespaltene Acetaldehyd bzw. n-Butyraldehyd in der stark basischen Lösung leicht aldolisiert und damit verloren geht.

Von besonderer Bedeutung ist der Einbau von Pivalinaldehyd (**10c**) zum Azo-alkohol **11j** beim Einsatz des Salzes **1h**. Dieser Kunstgriff stellt eine *neue Synthese* für solche  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazene dar, die aus den entsprechenden Diazeniumsalzen **1** nicht zugänglich sind. Enthält nämlich **1** einen Neopentylrest, so vertauschen  $R^1$  und  $R^2$  ihre Rollen, d. h. in **1f** setzt die Deprotonierung an der weniger stark abgeschirmten  $\alpha$ -Methylgruppe ein, und man erhält aus **1f** den Azo-alkohol **2f**<sup>2)</sup>:



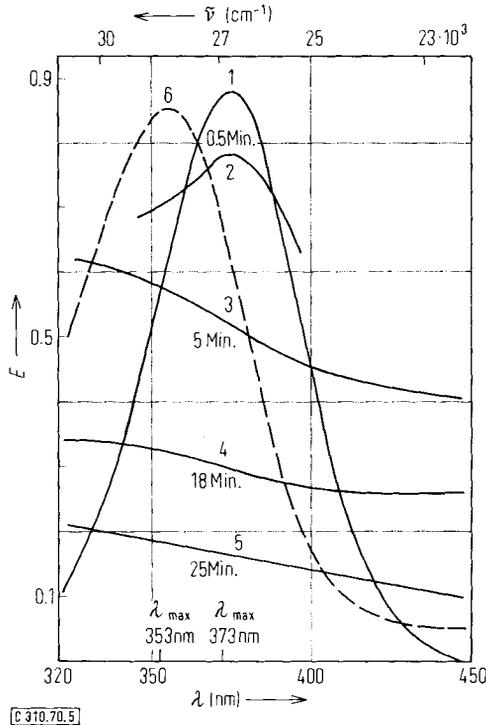
Zum Nachweis dafür, daß Alkoxy-diazonium-Salze **1** mit Hydroxyl-Ionen über Alkyldiimine **8** reagieren, läßt sich der Einbau eines fremden Aldehyds in den Azo-alkohol jedoch nicht unmittelbar verwenden: Während die Azo-alkohole **2** in Wasser mit zugesetztem Aldehyd nicht reagieren, tauschen sie oberhalb pH 10 rasch die Aldehydkomponente aus. Allerdings ist durch diese Austauschreaktion die Existenzfähigkeit intermediären Alkyldiazens in der Lösung weitgehend gesichert. Der Austausch selbst dürfte — in Analogie zur Cyanhydrinreaktion — mit der Deprotonierung von **2** bzw. **11** beginnen und über das Anion **7** laufen.



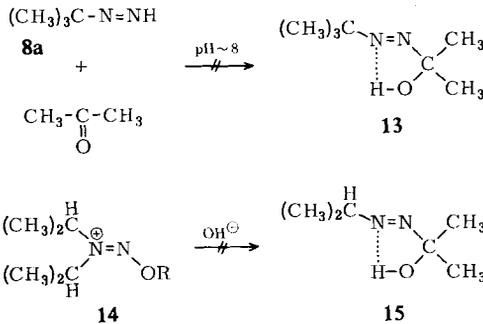
Der nachträgliche Austausch  $2 + 10 \rightleftharpoons 9 + 11$  verläuft so glatt, daß bei der Reaktion von **2c** ( $R^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $R^2 = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ) mit Formaldehyd (**10a**) nur ein Azo-alkohol isoliert wird, der gaschromatographisch und in seinen physikalischen Konstanten mit **2a** ( $\equiv$  **11a**) identisch ist. Der Gleichgewichtseinstellung  $8 + 9 \rightleftharpoons 2$  dürfte es allein zuzuschreiben sein, daß alle *trans*-Azo-alkohole **2** im basischen Medium unter Verlust der Azo-Funktion allmählich abgebaut werden. So beträgt z. B. die Halbwertszeit für *trans*-[ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-tert.-butyl-diazene (**2b**) in Sodalösung (äquivalente Mengen an Diazene und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) bei 20° ungefähr 100 Minuten.

Wie bereits mitgeteilt<sup>2)</sup>, wird **1e** ( $R^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) auf Grund seiner Benzylgruppe schon durch Natriumhydrogencarbonat deprotoniert. Selbst unter diesen milden Bedingungen läßt sich der erwartete Azo-alkohol **2e** ( $R^1 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) nur durch eine intermediäre UV-Bande wahrscheinlich machen. Als Produkte isoliert man tert.-Butylalkohol, Benzaldehyd, Benzylalkohol und tert.-Butyl-benzyl-nitrosamin<sup>2)</sup>. Zersetzt man **1e** in Gegenwart von Isobutyraldehyd (**10b**),





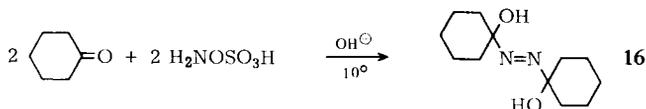
Abbild. 5. Zersetzung von  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2^\ominus\text{K}^\oplus$  ( $c = 4.2 \cdot 10^{-3}$ ) mit und ohne Formaldehyd bei pH 8.2 (Boraxpuffer, 0.8 Mol/l); — Zersetzung von **12** ohne Formaldehyd, - - - Zersetzung von **12** in Gegenwart von Formaldehyd



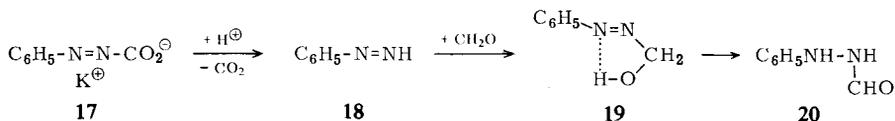
tionsbereitschaft der Ketone noch nicht beweisend, da im Falle von **14** mit Natronlauge gearbeitet werden muß, um überhaupt eine Reaktion zu erzwingen<sup>2)</sup>. Dabei könnte der zunächst gebildete Azo-alkohol **15** durchaus zerstört werden.

Als einziger **13** vergleichbarer Vertreter mit möglicher *trans*-Struktur ist das sehr labile 1.1'-Dihydroxy-azocyclohexan **16** zu nennen, dessen Darstellung aus Cyclohexanon und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure beschrieben wurde<sup>14)</sup>. Spektroskopische Daten, die die angenommene Struktur stützen, sind nicht bekannt.

<sup>14)</sup> E. Schmitz, R. Ohme und E. Schramm, Liebigs Ann. Chem. **702**, 131 (1967).



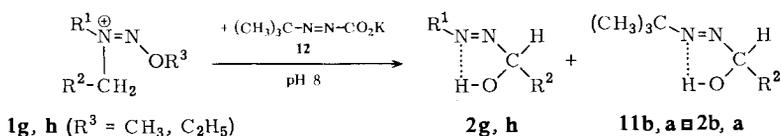
Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes **17** der Benzolazocarbonsäure zum Phenyl-diazan (**18**) in Gegenwart von Formaldehyd im Boraxpuffer pH 8.2 tritt bei 382 nm eine ausgeprägte Schulter auf, die dem Azo-alkohol **19** zugeschrieben werden kann. Eine Isolierung mißlang. Man findet lediglich das isomere Formylphenylhydrazin **20**, wie schon lange bekannt<sup>15-17</sup>). Jedoch lagen bisher keine Anzeichen für die Zwischenstufe **19** vor.



### Einfluß zugesetzter Alkyldiazene

Wie gezeigt, addiert sich aus tert.-Butylazocarbonsäure freigesetztes tert.-Butyldiazan (**8a**) bereits bei pH 7–8 an die Aldehyde **10** zu den Azo-alkoholen **11**. Wenn beim gleichen pH-Wert die Basenreaktion der Alkoxy-diazonium-Salze **1** zunächst zu freien Alkyldiazanen **8** und Aldehyden **9** verläuft, müssen **8** und das „fremde“ tert.-Butyldiazan (**8a**) um den Aldehyd **9** konkurrieren: Außer dem „normalen“ Azo-alkohol **2** sollte noch das Kreuzungsprodukt **11** auftreten.

Der Versuch bestätigt diese Erwartung: Versetzt man die Lösung des Diazoniumsalzes **1h** bei pH 8 teilweise mit dem Kaliumsalz **12**, so bildet sich vorwiegend das Kreuzungsprodukt **11a** neben wenig **2h**. Ganz entsprechend resultiert aus **1g** in Gegenwart von **12** ein Gemisch der Azo-alkohole **2g** und **11b**.



	a	b	g	h
R <sup>1</sup>			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H

Die Versuche beweisen unmittelbar, daß bei der Basenreaktion der Diazoniumsalze **1** freier Aldehyd **9** (und damit sehr wahrscheinlich freies Alkyldiazan **8**) auftreten. Die gebildeten Azo-alkohole **2** scheiden als Quelle für freien Aldehyd aus, da ihre Spaltung erst bei pH  $\geq 10$  erfolgt.

<sup>15</sup>) A. Angeli, Gazz. chim. ital. **47**, 220 (1917).

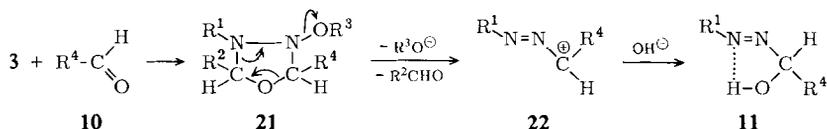
<sup>16</sup>) A. Pisoni und G. Giamini, Gazz. chim. ital. **54**, 162 (1924).

<sup>17</sup>) A. Nagasaka und R. Oda, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zasshi] **58**, 48 (1955).

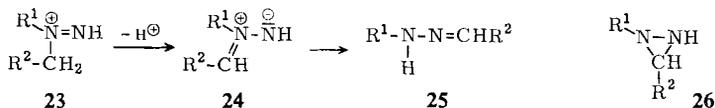
## Reaktionsmechanismus

Mit Hilfe der besprochenen Untersuchungsergebnisse läßt sich folgendes Bild vom Ablauf der Reaktion entwerfen, das weitgehend Weg B auf S. 1105 entspricht: Das Alkoxy-diazonium-Salz **1** verliert in einer allgemeinen Basenreaktion irreversibel ein Proton. Der entstehende, sehr kurzlebige Dipol **3** addiert ein Hydroxyl-Ion (oder Wasser) zum Addukt **6**, welches spontan in das Alkyldiazon-Anion **7** (oder das Alkyldiazon selbst, **8**) und den aus  $R^2CH_2-$  resultierenden Aldehyd **9** zerfällt. Die beiden Komponenten vereinigen sich zum  $\alpha$ -Hydroxy-dialkyldiazon **2**, eine im basischen Medium reversible Reaktion; das zeigt sich darin, daß sowohl fremde Alkyldiazone als auch fremde Aldehyde in den Azo-alkohol **2** eingebaut werden können.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Addition des Dipols **3** an ein Molekül Aldehyd. Derartige Additionen sind bei 1,3-Dipolaren Reaktionen durchaus bekannt<sup>18)</sup>. Sie werden außerdem durch die Cycloaddition von **3** an die Gruppierung  $-HC=N-$  nahegelegt<sup>5)</sup>. Das Addukt **21** müßte spontan (evtl. nach Protonierung an  $R^3O$ ) zerfallen und dabei das Kation **22** erzeugen, welches sofort zu **11** reagieren müßte. Dieser Weg läßt sich durch die vorliegenden Experimente nicht ausschließen. Er erscheint aber im Hinblick auf die glatte Bildung der Azo-alkohole **11** aus Alkyldiazon und Aldehyden unwahrscheinlich, da ja dort der Dipol **3** gar nicht durchlaufen wird.



Die Wanderung eines Alkylrestes im basischen Medium unter Erhöhung der Oxydationsstufe wird auch an Diazonium-Ionen vom Typ **23** beobachtet, die teils in Substanz, teils als kurzlebige Zwischenstufen bekannt sind<sup>19)</sup>. Auch hier beginnt die Reaktion mit irreversibler Deprotonierung am  $\alpha$ -C-Atom zu **24**. Allerdings sprechen die bisher durchgeführten Experimente für eine *intramolekulare* Umlagerung zum Hydrazon **25** auf einem unbekanntem Weg. Das Diaziridin **26** (vgl. **4**) konnte als Zwischenstufe ausgeschlossen werden<sup>19)</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.

<sup>18)</sup> R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962); R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 565 (1963).

<sup>19)</sup> Vgl. D. M. Lemal in W. Lwowski (Herausgeber), Nitrenes, Interscience Publ., New York 1970.

## Beschreibung der Versuche

Geräte und Lösungsmittel siehe voranstehende Mitteilung<sup>2)</sup>.

**Pufferlösungen**<sup>20,21)</sup>: Die in l. c.<sup>20,21)</sup> verwendeten Konzentrationen ergeben Pufferlösungen, deren Kapazität für die vorliegenden Fälle nicht ausreicht. Deshalb wurden die Stammlösungen in achtfacher Konzentration mit bidestilliertem Wasser hergestellt. Aus diesen wurden die fertigen Pufferlösungen nach den Literaturangaben gemischt und die entstandenen Lösungen mit einem geeichten pH-Meter (Knick-Gerät) gemessen.

**Gaschromatographie**: Die präparativen gaschromatographischen Trennungen erfolgten mit dem Autoprep der Fa. Wilkens/Varian mit Flammenionisationsdetektor. Dabei wurde eine Glaskolonne (10 × 3/8 ft) mit SE 30 (10%) 60–80 mesh auf Chromosorb W und ein Glasinjektor verwendet. N<sub>2</sub>-Flußgeschwindigkeit ca. 10 ccm in 3 sec. — Die analytische Gaschromatographie erfolgte am Modell 600-D derselben Firma.

**Versuch zum H-D-Austausch bei 2-Methoxy-1,1-dimethyl-diazonium-tetrafluorborat<sup>2)</sup> (1h)**: 190 mg **1h** werden in 2 ccm D<sub>2</sub>O gelöst und zunächst mit 30 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,28 Äquivv.) versetzt. Nach beendeter Reaktion setzt man 300 mg (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> in 3 ccm D<sub>2</sub>O tropfenweise zu und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab, der aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert wird. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CH<sub>3</sub>CN zeigt keinen H-D-Austausch an den beiden N-Methylgruppen.

**Umsetzung von 2-Methoxy-1-äthyl-1-tert.-butyl-diazonium-tetrafluorborat<sup>2)</sup> (1b) in Wasser in Gegenwart von Formaldehyd**: Zu 1,73 g (12,5 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 30 ccm Wasser und 40 mMol Formaldehyd (3,0 g Formalin 40proz.) tropft man unter Rühren bei 20–25° langsam 2,32 g (10 mMol) **1b** in Wasser zu. Ist die Gasentwicklung beendet, filtriert man von ausgefallenem KBF<sub>4</sub> ab, extrahiert die wäßr. Phase mehrmals mit Äther, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und entfernt das Lösungsmittel vorsichtig i. Vak. Aus dem zurückbleibenden Öl fraktioniert man lediglich bei Sdp.<sub>14</sub> 25–30° 320 mg (36%) 2-Hydroxymethyl-1-tert.-butyl-diaz<sup>2)</sup> (**11a** = **2a**).

**Umsetzung von 2-Methoxy-1-n-butyl-1-tert.-butyl-diazonium-tetrafluorborat<sup>2)</sup> (1c) in Wasser in Gegenwart von Formaldehyd**: Zur Lösung von 1,4 g (10 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 ccm Wasser und 2,5 g Formalin (40proz., 32 mMol) tropft man bei 35–40° die Lösung von 2,1 g (8 mMol) **1c** in 30 ccm Wasser langsam zu. Nach beendeter Gasentwicklung erhält man wie bei **1b** bei 25–30°/14 Torr 535 mg (58%) 2-Hydroxymethyl-1-tert.-butyl-diaz<sup>2)</sup> (**11a** = **2a**) als einziges Reaktionsprodukt.

**Umsetzung von 2-Methoxy-1,1-diäthyl-diazonium-tetrafluorborat<sup>2)</sup> (1g) in Wasser in Gegenwart von Formaldehyd**: Zu 1,72 g (12,5 mMol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 10 ccm Wasser und 40 mMol Formalin (40%) tropft man bei Eiskühlung langsam 2,2 g (10 mMol) **1g**, gelöst in 20 ccm Wasser. Nach beendeter Gasentwicklung wird wie bei **1b** rasch aufgearbeitet, dabei das Lösungsmittel bei 10° i. Vak. abgezogen und dann über Molekularsieb 4 Å destilliert. Bei 24–26°/14 Torr (Badtemp. bis 40°) erhält man 600 mg (47%) 2-Hydroxymethyl-1-äthyl-diaz<sup>2)</sup> (**11i** = **2i**), das noch etwas Wasser enthält und sich leicht zersetzt.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ 8,8 (*J* = 7 Hz, 3H, t); 6,0 (*J* = 7, *q*, *J* = 2, 2H, t); 4,63 (*J* = 2, 2H, t).

**Umsetzung von Dimethyl-diazonium-Salz<sup>2)</sup> 1h in Wasser in Gegenwart von Pivalinaldehyd**: 75 mMol (10,4 g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in 30 ccm Wasser gelöst, werden gleichzeitig mit 30 mMol (5,7 g) **1h** in 25 ccm Wasser und 60 mMol (5,2 g) Pivalinaldehyd langsam zu wenig vorgelegter Base

<sup>20)</sup> G. E. Delory und E. J. King, Biochem. J. **39**, 245 (1945).

<sup>21)</sup> W. M. Clark und H. A. Lubs, J. Bacteriol. **2**, 1 (1917).

und Pivalinaldehyd unter Eis-Kochsalzkühlung getropft. Es wird abfiltriert und die gelbe, wäbr. Lösung rasch mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Man trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird über Molekularsieb  $4 \text{ \AA}$  destilliert. Bei Sdp.  $14 \text{--} 26 \text{--} 28^\circ$  (Badtemp. bis  $50^\circ$ ) erhält man 950 mg (25%) hellgelbe Flüssigkeit mit aromatischem Geruch. 2-[ $\alpha$ -Hydroxy-neopentyl]-1-methyl-diazen (**11j=2j**) zeigt praktisch keine Zersetzung.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (130.2) Ber. C 55.35 H 10.83 N 21.58 Gef. C 55.07 H 10.22 N 21.39

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  9.0, 8.9 (s, 9H); 6.12, 6.07 (d, 3H,  $J = 2 \text{ Hz}$ ); 5.12, 4.64 (q,  $J = 2$ , OH (breit), ges. 2H).

#### Austausch der Aldehyd-Komponenten in basischer Lösung

20 mMol Diazeniumsalz<sup>2)</sup> **1c** in 50 ccm Wasser werden zunächst mit 1.25 Äquiv.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 20 ccm Wasser umgesetzt (ca. 1 Stde.). Man filtriert vom ausgefallenen  $\text{KBF}_4$  und setzt zur wäbr. Lösung 1.5 Äquiv. Formalin (40%) zu. Man rührt 1 Stde. bei Raumtemp. und arbeitet mit Äther auf. Der Azo-alkohol wird zunächst grob von den übrigen Beiprodukten durch Destillation abgetrennt und der Gehalt gaschromatographisch mit Vergleichsmaterial bestimmt. 900 mg Rohprodukt enthalten 455 mg (20%) 2-Hydroxymethyl-1-tert.-butyl-diazen<sup>2)</sup> (**2a**) als einzigen Azo-alkohol.

#### Allgemeine Darstellung von Azo-alkoholen aus Diazen und Aldehyden

a) Umsetzung von tert.-Butyldiazen (**8a**) mit Aldehyden: 750 mg (5.2 mMol) tert.-Butylazocarbonsäure-methylester<sup>10)</sup> werden zu 1.5 Äquiv. KOH in 10 ccm Wasser gegeben und zunächst bei Raumtemp., dann bei  $40^\circ$  verseift. Man rotiert zur Trockne ab und erhält das Kaliumsalz der Azocarbonsäure (**12**) als gelbes voluminöses Pulver. Dieses gibt man langsam in kleinen Portionen zu 10 ccm Pufferlösung pH 7.0 (0.666 Mol/l), in die man 11 mMol Aldehyd vorgelegt hat. Der pH-Wert wird während der Reaktion durch Zugabe von weiterer Pufferlösung zwischen 7.0 und 7.5 gehalten.

Nach beendeter Gasentwicklung extrahiert man dreimal mit je 20 ccm Äther, trocknet über  $\text{MgSO}_4$ , rotiert den Äther vorsichtig ab und destilliert die gebildeten Azo-alkohole **11** unter schonenden Bedingungen. IR-, NMR- und UV-Spektren waren mit denjenigen der Azo-alkohole aus den Diazeniumsalzen identisch.

Tab. 2. Aus tert.-Butyldiazen (**8a**) und Aldehyden **10a—d** erhaltene Azo-alkohole **11**

Aldehyd	$\text{R}^4\text{—CHO}$ $\text{R}^4$	Azo-alkohol	Sdp.	% Ausb. *)
<b>10a</b>	H	<b>11a</b>	$25^\circ/14 \text{ Torr}$	65
<b>10b</b>	$\text{CH}_3$	<b>11b</b>	$28^\circ/14 \text{ Torr}$	21
<b>10c</b>	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	<b>11c</b>	$25^\circ/0.1 \text{ Torr}$	43
<b>10d</b>	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	<b>11d</b>	$22^\circ/0.1 \text{ Torr}$	38

\*) Bezogen auf eingesetzten Azo-ester.

b) Umsetzung von Phenyldiazen mit Formaldehyd: ca. 6 mMol Kaliumsalz der Benzolazocarbonsäure<sup>12)</sup> (**17**) und 25 mMol Formalin (40%, 3 ccm) werden wie unter a) umgesetzt. Bei der Destillation wird praktisch kein Azo-alkohol erhalten. Digerieren des Destillationsrückstandes mit Essigester und Umkristallisation aus Alkohol ergibt farblose Blättchen vom Schmp.  $137\text{--}139^\circ$ ; nach IR- und NMR-Spektren mit authent. *N'*-Phenyl-*N*-formyl-hydrazin (**20**) identisch.

Umsetzung von *tert.*-Butylazocarbonsäure (**12**) bei pH 8 in Gegenwart von 1.1-Diäthyl-diazeniumsalz **1g**: 20 mMol (4.4 g) **1g** werden in 30 ccm Phosphatpuffer (0.8 Mol/l) pH 8 gelöst und langsam mit ca. 20 mMol Kaliumsalz der *tert.*-Butylazocarbonsäure anteilweise versetzt. Der pH-Wert wird durch Zugabe von Pufferlösung bei pH 8 gehalten. Die gelbe Lösung wird mehrmals, insgesamt mit 200 ccm, Äther extrahiert, die gelbe Ätherphase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Äther vorsichtig abrotiert. Das zurückbleibende gelbe Öl liefert i. Vak. bei Sdp.<sub>14</sub> 30–45° (Bad) 450 mg, bei Sdp.<sub>0.1</sub> 30–40° (Bad) 500 mg blaßgelbe Flüssigkeit, die sich langsam zersetzt. IR- und NMR-Spektren zeigen ein Gemisch aus [ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-äthyl-diazen (**2g**) und [ $\alpha$ -Hydroxy-äthyl]-*tert.*-butyl-diazen (**11b**) an. Eine quantitat. gaschromatographische Bestimmung ist wegen der Zersetzung von **2g** nicht möglich.

Umsetzung von *tert.*-Butylazocarbonsäure (**12**) bei pH 8 in Gegenwart von 1.1-Dimethyl-diazeniumsalz **1h**: Wie bei **1g** erhält man bei Sdp.<sub>14</sub> 20–30° (Bad) 240 mg einer fast farblosen Flüssigkeit, nach NMR-Spektrum fast ausschließlich aus *Hydroxymethyl-tert.*-butyl-diazen (**11a**) bestehend.

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  8.73 (s, 9H); 4.63 (s, 2H).

Bei Sdp.<sub>14</sub> 30–40° (Bad) geht nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch aus **2h** und **11a** über (750 mg).

[310/70]