

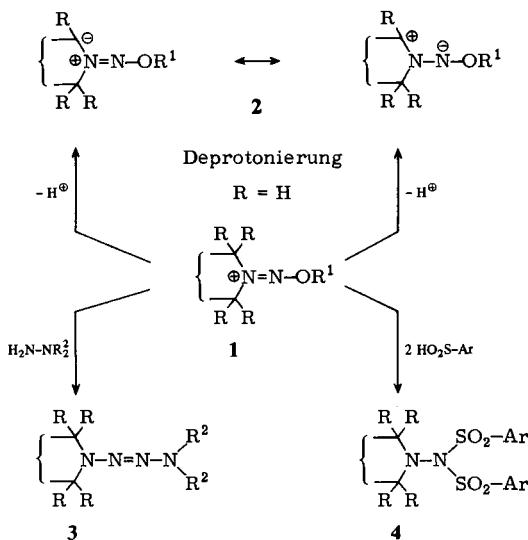
***N*-Alkoxydiazonium-Salze mit substituierten α -Stellungen**Ernst Stödt und Richard Kreher^{*,**)}Institut für Chemie, Medizinische Hochschule Lübeck,
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck

Eingegangen am 16. Juni 1982

***N*-Alkoxydiazonium Salts with Substituted α -Positions**

2,2,6,6-Tetramethyl-*N*-nitrosopiperidines can be easily alkylated in the usual manner with triethylxonium tetrafluoroborate. The reaction of the corresponding *N*-alkoxydiazonium salts, bearing substituents in the α -position, with arene sulfonates seems to be a general route to *N,N*-disulfonylhydrazines. The condensation with *N,N*-disubstituted hydrazines providing an elegant route to asymmetric tetrazenes could be effected only in exceptional cases.

Nach grundlegenden Untersuchungen von Hünig et al.^{1,2)} gehen *N*-Alkoxydiazonium-Salze (1) mit Nucleophilen (Hydroxid-, Carboxylat-, Azid-Ionen) mechanistisch interessante und präparativ attraktive Reaktionen ein. Nach der Deprotonierung zur dipolaren Zwischenstufe 2 erfolgt der Angriff des Nucleophils an der α -ständigen CH-Gruppe (R = H). Reaktionen der aktivierten Nitrosogruppe mit Nucleophilen gehören zu den Ausnahmen^{3,4)}.



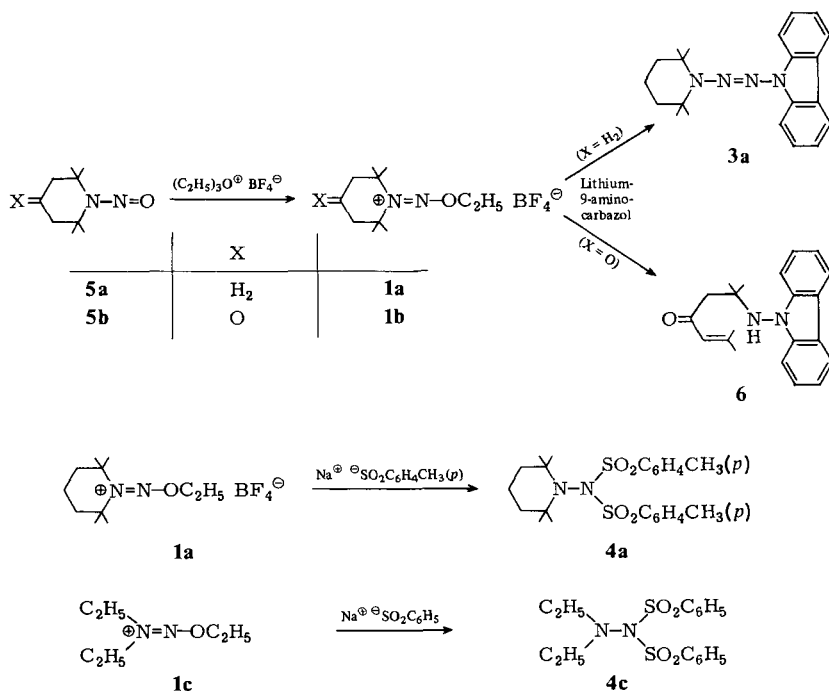
Die strukturellen Voraussetzungen für diesen Reaktionstyp sollten in α,α' -persubstituierten *N*-Alkoxydiazonium-Salzen (1) mit R = Alkyl gegeben sein. Kondensationsreaktionen mit Hy-

^{*}) Korrespondenzadresse: Prof. Dr. Richard Kreher, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt.

drazinen würden einen eleganten Zugang zu asymmetrischen 2-Tetrazenen **3** eröffnen⁵⁻⁷; ebenso dürften Reaktionen der aktivierten Nitrosogruppe mit Arensulfinsäuren von präparativem Interesse sein.

Mit diesem Ziel wurden die einfach zugänglichen *N*-Nitrosopiperidine **5a** und **5b** mit Triethyl-oxonium-tetrafluorborat umgesetzt. Trotz Substitution der α -Stellungen bzw. trotz der cyclischen Carbonylgruppe bereitet die *O*-Alkylierung der Nitrosogruppe zu den kristallisierbaren *N*-Alkoxydiazonium-tetrafluorboraten **1a** und **1b** keine Schwierigkeiten; die Struktur folgt eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Die Alkylierung wurde unabhängig von *Shustov* et al.⁸) untersucht und gelingt im Fall des Nitrosoamins **5a** auch mit Methylodid in Gegenwart von Silberperchlorat in Acetonitril.

Durch Reaktion des Diazonium-Salzes **1a** mit dem Lithiumsalz des *N*-Aminocarbazols ist die Synthese des asymmetrischen 2-Tetrazens **3a** als Beispiel gelungen; im Fall des Diazonium-Salzes **1b** mit der cyclischen Carbonylgruppe tritt Ringöffnung ein. Der Anwendungsbereich des Reaktionsprinzips ist offensichtlich begrenzt, da bei der analogen Umsetzung von **1a** mit dem Lithiumsalz des *N,N*-Dibenzylhydrazins Entalkylierung erfolgt und das *N*-Nitrosopiperidin **5a** zurückgebildet wird.



Die Struktur des asymmetrischen 2-Tetrazens **3a** wird vor allem durch das UV-Spektrum bekräftigt; die Molmasse läßt sich massenspektroskopisch bei geeigneter Ionisierungsenergie ermitteln. Das Zerfallsmuster entspricht dem bekannten Verhalten von symmetrischen 2-Tetrazenen⁹).

Die Umsetzung des Diazonium-Salzes **1a** mit Natrium-*p*-toluolsulfonat führt zum *N,N*-Bis(*p*-tolylsulfonyl)hydrazin **4a**. Diese Reaktion entspricht einer Reduktion des Nitrosamins zum Hydrazin und läßt sich auch mit *N*-Alkoxydiazonium-Salzen (**1**) mit α -ständigen CH-Gruppen verwirklichen.

Nach diesen Beobachtungen gelingen Reaktionen mit *N*-Alkoxydiazonium-Salzen (**1**) an der aktivierten Nitrosogruppe einerseits, wenn der nucleophile Reaktionspartner eine schwache Base ist. Falls diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, müssen andererseits die α -Stellungen des *N*-Alkoxydiazonium-Salzes durch Substituenten blockiert werden, um eine Deprotonierung dieser Positionen zu verhindern.

Experimenteller Teil

Darstellung von *N*-Alkoxydiazonium-Salzen

2-Ethoxy-1,1-(1,1,5,5-tetramethylpentamethylen)diazonium-tetrafluorborat (1a): 13.60 g (80 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-nitrosopiperidin (**5a**)¹⁰ rührt man bei 0–5 °C in eine Lösung von 15.40 g (81 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat in 75 ml Dichlormethan ein. Nach der Zugabe wird 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand löst man in 25 ml Dichlormethan und fällt mit Ether aus. Trocknung i. Vak. über P₄O₁₀ liefert 20.90 g (91%) farbloses *N*-Alkoxydiazonium-Salz **1a** mit Schmp. 64–65 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.71 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H, CH₂), 7.90 (mc; 6H, CH₂), 8.25 (s, 6H, CH₃), 8.27 (s, 6H, CH₃), 8.37 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, CH₃).

C₁₁H₂₃BF₄N₂O (286.1) Ber. C 46.18 H 8.10 N 9.79 Gef. C 45.95 H 8.11 N 9.46

2-Ethoxy-1,1-(1,1,5,5-tetramethyl-3-oxopentamethylen)diazonium-tetrafluorborat (1b): 9.21 g (50 mmol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-nitroso-4-piperidon (**5b**)¹¹ werden in 30 ml Dichlormethan bei 0–5 °C in eine Lösung von 9.50 g (50 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat in 20 ml Dichlormethan eingerührt. Nach 30 min erwärmt man auf Raumtemp. und filtriert nach 8 h den ausgefallenen Niederschlag ab. 2mal. Umfällung aus Acetonitril/Ether und Trocknung i. Vak. über P₄O₁₀ liefert 9.10 g (61%) farbloses *N*-Alkoxydiazonium-Salz **1b** mit Schmp. 102–103 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₃NO₂): τ = 4.62 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 6.80 (s, 2H, CH₂), 6.93 (s, 2H, CH₂), 8.11 (s, 6H, CH₃), 8.16 (s, 6H, CH₃), 8.30 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃).

C₁₁H₂₁BF₄N₂O₂ (300.1) Ber. C 44.02 H 7.05 N 9.34 Gef. C 43.92 H 7.14 N 9.30

Umsetzung von *N*-Alkoxydiazonium-Salzen mit Hydrazinen

1,1-[2,2'-Biphenylylen]-4,4-(1,1,5,5-tetramethylpentamethylen)-2-tetrazen (3a): Eine Lösung von 10 mmol Lithium-9-aminocarbazol in 50 ml absol. Ether wird aus 1.82 g (10 mmol) 9-Aminocarbazol¹² und 5 ml (10 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan (Merck) dargestellt und bei 0 °C in eine Suspension von 2.86 g (10 mmol) 2-Ethoxy-1,1-(1,1,5,5-tetramethylpentamethylen)diazonium-tetrafluorborat (**1a**) in 30 ml absol. Ether eingerührt. Nach 2 h Rühren erwärmt man auf Raumtemp. und filtriert den unlöslichen Anteil ab. Das Filtrat wird auf ca. 7 ml eingeeengt und durch SC getrennt [Adsorptionsmittel Al₂O₃, BV; *d* = 1.5 cm, *l* = 20 cm, Fließmittel Petrolether/Ether 4:1]. Die erste Fraktion (ca. 60 ml), die im UV-Bereich (λ_{\max} = 350 nm) blaue Fluoreszenz zeigt, wird eingeeengt und der Rückstand aus wenig Ether umkristallisiert. Trocknen i. Vak. über P₄O₁₀ liefert 1.02 g (30%) farbloses **3a** mit Schmp. 115–116 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.98 (mc, 4H, Aromaten-H), 2.63 (mc, 4H, Aromaten-H), 8.31 (s, 6H, CH₂), 8.40 (s, 12H, CH₃). – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 231 (4.44), 238 (4.45), 253 (4.47), 272 (4.25), 283 (4.14), 294 (4.15), 320 (4.14), 325 (4.16), 345 nm (4.05). – IR (KBr): 2965 (s), 2930 (s), 1460 (s), 1435 (ss), 1361 (s), 1321 (ss), 1251 (ss), 1144 (ss), 1129 (ss), 1085 (s), 1036 (s), 937 (s), 739 (ss), 714 cm⁻¹ (ss). – MS (70 eV, 90 °C): *m/e* = 335 (9%, M⁺ + 1), 334 (33%, M⁺), 306 (9%, M⁺ – N₂), 168 (13%, C₉H₁₈N₃⁺), 58 (100%). – MS (12 eV, 90 °C): *m/e* = 336 (5%, M⁺ + 2), 335 (31%, M⁺ + 1), 334 (100%, M⁺), 306 (10%, M⁺ – N₂), 168 (11%, C₉H₁₈N₃⁺).

C₂₁H₂₆N₄ (334.5) Ber. C 75.41 H 7.84 N 16.75

Gef. C 75.22 H 7.85 N 16.73 Molmasse 334 (MS)

3.00 g (10 mmol) 2-Ethoxy-1,1-(1,1,5,5-tetramethyl-3-oxopentamethylen)diazenium-tetrafluoroborat (**1b**) werden in 20 ml absol. Ether mit einer Lösung von 10 mmol Lithium-9-aminocarbazol in 40 ml absol. Ether – dargestellt aus 1.82 g (10 mmol) 9-Aminocarbazol und 5 ml (10 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan – bei 0°C versetzt. Nach 5 h Rühren wird der unlösliche Rückstand abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Den Rückstand versetzt man mit 10 ml Ethanol, filtriert nach 30 h und kristallisiert 2 mal aus wenig Ethanol um. Trocknen i. Vak. über P₄O₁₀ liefert 1.33 g (42%) farbloses 6-(9-Carbazolylamino)-2,6-dimethyl-2-hepten-4-on (**6**). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.97 (mc, 2H, Aromaten-H), 2.63 (mc, 6H, Aromaten-H), 3.92 (m, 1H, CH-olefin.), 4.90 (s, 1H, NH), 7.17 (s, 2H, CH₂-CO-), 7.77 (d, *J* = 1.2 Hz, 3H, CH₃), 8.09 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H, CH₃), 8.70 (s, 6H, CH₃). – IR (KBr): 3400 (m, NH), 1670 (s, C=O), 1610 (ss), 1450 (ss), 760 cm⁻¹ (ss). – MS (70 eV, 80°C): *m/e* = 321 (8%, M⁺ + 1), 320 (23%, M⁺), 83 (100%).

C₂₁H₂₄N₂O (320.4) Ber. C 78.72 H 7.55 N 8.74

Gef. C 78.68 H 7.65 N 8.68 Molmasse 320 (MS)

Umsetzung von Diazenium-Salzen mit Arensulfonaten

2,2,6,6-Tetramethyl-1-[bis(*p*-toluylsulfonyl)amino]piperidin (**4a**): Eine Lösung von 1.43 g (5 mmol) 2-Ethoxy-1,1-(1,1,5,5-tetramethylpentamethylen)diazenium-tetrafluoroborat (**1a**) in 30 ml Methanol wird bei Raumtemp. in eine Lösung von 1.78 g (10 mmol) Natrium-*p*-toluolsulfonat in 60 ml Methanol/1 ml Wasser eingerührt. Nach 12 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet; Ausb. 0.41 g (18%) farbloses **4a** mit Schmp. 128–129°C. – IR (KBr): 1358 (ss, SO₂), 1339 (ss, SO₂), 1155 (ss, SO₂), 1145 cm⁻¹ (s, SO₂).

C₂₃H₃₂N₂O₄S₂ (464.7) Ber. C 59.45 H 6.94 N 6.03 Gef. C 58.99 H 6.98 N 5.89

1,1-Diethyl-2,2-bis(phenylsulfonyl)hydrazin (**4c**): 2.18 g (10 mmol) 1,1-Diethyl-2-ethoxydiazenium-tetrafluoroborat (**1c**)¹³ werden in 10 ml Wasser bei Raumtemp. unter Rühren mit 3.28 g (20 mmol) Natrium-benzolsulfonat in 20 ml Wasser versetzt. Nach 48 h filtriert man den Feststoff ab, wäscht mit Wasser und trocknet i. Vak. über P₄O₁₀; Ausb. 1.37 g (37%) analysenreines substituiertes Hydrazin **4** mit Schmp. 123°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.03 (mc, 4H, Aromaten-H), 2.43 (mc, 6H, Aromaten-H), 6.90 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, CH₂), 9.15 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, CH₃). – IR (KBr): 1373 (s), 1366 (ss, SO₂), 1344 (s), 1180 (s), 1160 (ss, SO₂), 1082 (s), 880 (s), 757 (s), 718 cm⁻¹ (s). – MS (70 eV, 150°C): *m/e* = 228 (14%), 227 (100%, M⁺ – C₆H₅SO₂).

C₁₆H₂₀N₂O₄S₂ (388.5) Ber. C 52.16 H 5.47 N 7.60 Gef. C 52.04 H 5.50 N 7.63

- ¹ H. Hansen, S. Hünig und K. Kishi, Chem. Ber. **112**, 445 (1979); vgl. Lit.-Zit.⁶).
- ² H. Berneth, H. Hansen und S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 285; vgl. Lit.-Zit.³).
- ³ K. Hafner und K. Wagner, Angew. Chem. **75**, 104 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 740 (1963).
- ⁴ R. G. Coombes, in Comprehensive Organic Chemistry (Ed.: I. O. Sutherland), Vol. 2, S. 363 ff., Pergamon Press, Oxford 1979.
- ⁵ W. R. McBride und E. M. Bens, J. Am. Chem. Soc. **81**, 5546 (1959).
- ⁶ W. E. Thun und W. R. McBride, J. Org. Chem. **34**, 2997 (1969).
- ⁷ K. Utvary und G. Vitovec, Monatsh. Chem. **104**, 908 (1973), und **102**, 767 (1971).
- ⁸ G. V. Shustov, N. B. Tavakalyan, L. L. Shustova, I. I. Chervin und R. G. Kostyanovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1980**, 1058 [Chem. Abstr. **93**, 168077 (1980)].
- ⁹ H. Wißmann, Dissertation, TH Darmstadt 1981. – E. Stödt, Dissertation, TH Darmstadt 1978.
- ¹⁰ P. N. Franchimont und H. Friedmann, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **24**, 415 (1905). – J. R. Roberts und K. U. Ingold, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3228 (1973).
- ¹¹ W. Heintz, Liebigs Ann. Chem. **185**, 3 (1877). – M. Thiel und F. Asinger, Liebigs Ann. Chem. **610**, 17 (1957).
- ¹² H. Wieland und A. Süßer, Liebigs Ann. Chem. **392**, 182 (1912) [Chem. Abstr. **94**, 83877f (1981)].
- ¹³ J. Cramer, H. Hansen und S. Hünig, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 264; vgl. S. Hünig, G. Büttner, J. Cramer, L. Geldern, H. Hansen und E. Lücke, Chem. Ber. **102**, 2093 (1969).

[190/82]

Chem. Ber. **116** (1983)