

134. 3,3-Dialkyltriazencarbonsäure-Derivate durch oxydative Hydro-Acyl-Elimination von 3,3-Dialkyltriazan-1,2-dicarbonsäure-Derivaten

von Notker Egger¹⁾, Lienhard Hoesch²⁾ und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

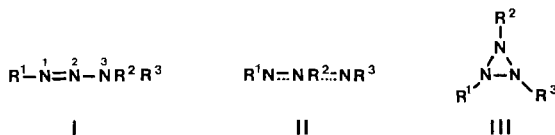
(18. IV. 83)

3,3-Dialkyltriazenecarboxylic Derivatives by Oxidative Hydro-Acyl-Elimination from 3,3-Dialkyltriazane-1,2-dicarboxylic Derivatives

Summary

The preparation and some properties of esters and amides of 3,3-dialkyltriazenecarboxylic acids (**6**) are described. These novel triazenes **6** were obtained by treatment of diesters, diamides and ester-amides of 3,3-dialkyltriazane-1,2-dicarboxylic acids (**3**) with lead tetraacetate, when an elimination of the COOR- or the CONHR-group at N(2) together with the H-atom at N(1) took place. The precursor triazenes **3** were readily available from the addition of secondary amines **2** to diesters, diamides or ester-amides of diazenedicarboxylic acid (**1**). The spectral properties of the triazenes **6**, including the ¹⁵N-NMR signals of one example, are compared with those of the triazenes **3**. They express the structural features due to conjugation in 3,3-dialkyltriazenecarboxylic derivatives, including the resistance to rotation around the N(2), N(3)-bond.

1. Einleitung. – Unter den schon seit langem bekannten [1] mono- (**Ia**), di- (**Ib**) und trisubstituierten Triazenen (**Ic**) interessierten uns insbesondere die letzteren,



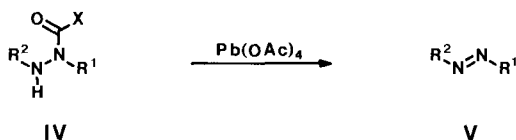
	R ¹	R ²	R ³
a	C-Substituent	H	H
b	C-Substituent	C-Substituent	H
c	C-Substituent	C-Substituent	C-Substituent
d	-COX (X = OR oder NR ₂)	Alkyl	Alkyl

1) Aus der geplanten Dissertation von N. E.

2) Gegenwärtige Adresse: Institut für Pflanzenbiologie, Universität Zürich, Zollikerstr. 107, 8008 Zürich.

und von denen speziell die 1-acyl-3,3-dialkyl-substituierten (**Id**)³⁾ als Konstitutionsisomere der von uns bearbeiteten Azimine (**IId**)⁴⁾ [2] und Triaziridine (**IIIId**) [3]. Während einige Herstellungsmethoden für **Ia–Ic** bekannt sind [1] [4] [5], ist dies für **Id** nicht der Fall.

Wir beschreiben hier ein neues Verfahren zur Herstellung von Triazenen, insbesondere von **Id**, aus Triazanen. Es handelt sich um eine Erweiterung der Hydro-Acyl-Elimination⁵⁾, welche für die Umwandlung von acyl-substituierten Diazanen⁶⁾ **IV** (R^1 und $R^2 = \text{C-Substituent}$, $X = \text{Alkyl}$ oder Alkoxy) in Diazene⁶⁾ **V** verwendet worden ist [7] [8], und zwar eine Anwendung auf leicht zugängliche Triazane (**IV**: $R^1 = \text{Dialkylamino}$, $R^2 = \text{COX}$, $X = \text{Alkoxy}$ oder Alkylamino). Damit werden erstmals Triazane zur Herstellung von ungesättigten Triazaverbindungen verwendet.



2. Die Triazane 3. – Die meisten bekannten Triazane vom Typ **3** sind mit der in *Schema 1* gezeigten, exothermen Hydro-Amino-Addition⁵⁾ von sterisch wenig gehinderten [9] sekundären aliphatischen Aminen **2a** mit $\text{pK}_a > 9$ an Diazendicarbonsäure-diäthylester (**1a**) zugänglich [9–12]; in Konkurrenz dazu steht die Bildung der Amide **4** und **5** [9] [10].

Wegen seiner leichten Zugänglichkeit und wegen der zu erwartenden geringeren Tendenz zur Amidbildung wählten wir für diese Hydro-Dialkylamino-Addition den Diisopropylester **1b** der Diazendicarbonsäure. Beim Einsatz der Amine **2b–2e** unter den in [9] für den entsprechenden Diäthylester **1a** verwendeten Bedingungen erhielten wir die Triazan-diisopropylester **3b–3e** (s. *Schema 1*) nach Tieftemperaturkristallisation in 66–86% Ausbeute. Auf gleiche Weise liessen sich auch (vgl. [12]) das Triazan-diamid **3f** und der Triazan-amidoester **3g** aus dem Diazen-diamid **1c** bzw. Diazen-amidoester **1d** mit Dimethylamin (**2b**) in 78 bzw. 64% Ausbeute kristallin herstellen (s. *Schema 1*).

Die Spektraldaten der Diisopropylester **3b–3g** (s. *Exper. Teil*) sind mit jenen ähnlicher Triazan-diester [9–11] vergleichbar; *Tabelle 1* enthält einige für diese Arbeit wichtige (s. *Kap. 3*) Angaben. Was das Additionsprodukt von **2b** an **1d** anbetrifft, lässt sich aus den Spektraldaten zwar seine Einheitlichkeit ableiten, nicht aber, an welchem der beiden N-Atome (N(1) oder N(2)) die COOR- bzw. die

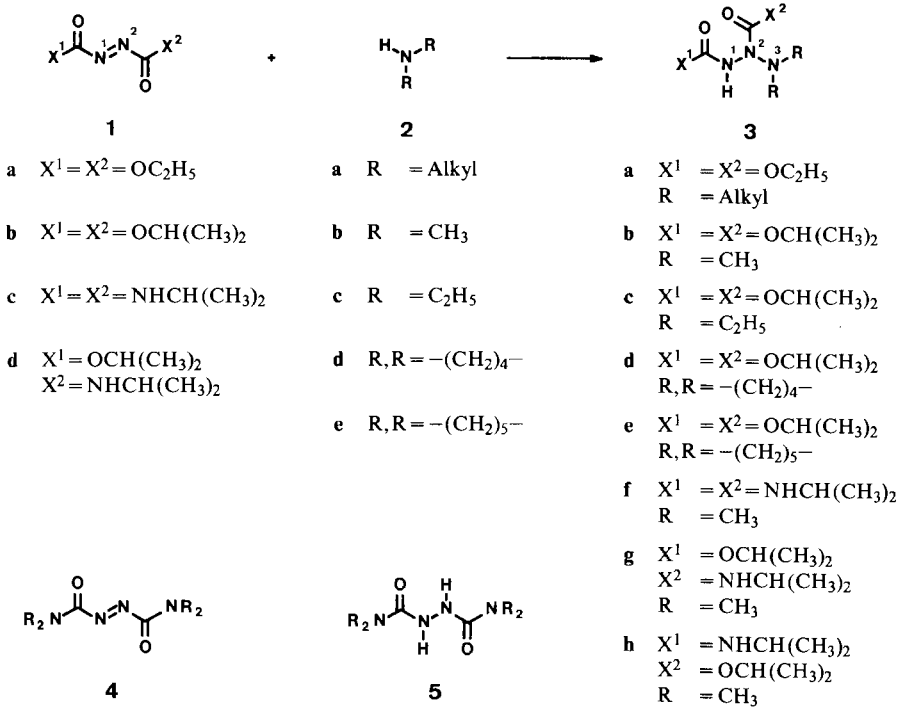
³⁾ Wir zählen hier die COOR-, CONHR- und die CONR₂-Gruppen zu den Acyl-Gruppen (–COX), da die in dieser Arbeit behandelten Reaktionen wahrscheinlich allgemein auf Acyl-Gruppen anwendbar sind.

⁴⁾ Für Azimine wurde von der Redaktion der Name Isotriazene vorgeschlagen [2].

⁵⁾ Benennung nach der 'IUPAC Provisional Nomenclature for Straightforward Transformations' [6a].

⁶⁾ Die Bezeichnungen Diazan und Diazen (s. IUPAC-Regel D-4.1 [6b]) anstelle von Hydrazin und Azoverbindung verdeutlichen die Analogie zu den azahomologen Triazanen und Triazenen. Ausserdem vereinfachen sie die Benennung unsymmetrischer Substitution.

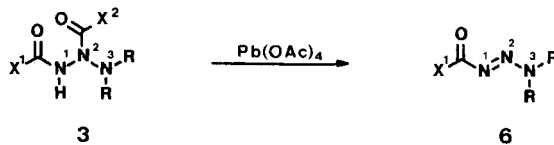
Schema 1



CONHR-Gruppe sitzt. Da jedoch COOR-Gruppen stärkere Elektronenakzeptoren sind als CONHR-Gruppen, dürfte das Diazan **1d** vom Amin **2b** an N(2) angegriffen worden sein (s. *Schema 1*), so dass dem Produkt die Struktur **3g** (und nicht **3h**) zugeordnet wird (s. auch *Kap. 3*).

3. Die Triazene 6. – Die in *Schema 2* dargestellte Umsetzung der Triazene **3b–3g** mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in CH_2Cl_2 bei RT. lieferte die 3,3-Dialkyltriazencarbonsäure-Derivate **6**, nämlich die Ester **6a–6d** als farblose Öle und das Amid **6e** kristallin.

Schema 2



Triazan 3	X^1	X^2	R, R	Triazen 6
3b	OC_3H_7	OC_3H_7	CH_3, CH_3	6a (81%)
3c	OC_3H_7	OC_3H_7	$\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$	6b (48%)
3d	OC_3H_7	OC_3H_7	$-(\text{CH}_2)_4-$	6c (69%)
3e	OC_3H_7	OC_3H_7	$-(\text{CH}_2)_5-$	6d (82%)
3f	NHC_3H_7	NHC_3H_7	CH_3, CH_3	6e (55%)
3g	OC_3H_7	NHC_3H_7	CH_3, CH_3	6a (77%)

Die Triazene **6** unterscheiden sich strukturell von den Triazanen **3** durch den Verlust einer Acylgruppe und eines H-Atoms sowie durch die Anwesenheit eines konjugierten Systems. Dies offenbart sich beim Vergleich der in *Tab. 1* aufgeführten ausgewählten Spektraldaten und in den ^{15}N -NMR-Spektren von **3b** und **6a**.

Tabelle 1. Charakteristische Spektraldaten^{a)} der Triazane **3b–3g** und Triazene **6a–6e**

	UV [nm]	IR [cm ⁻¹]		¹ H-NMR	
		NH	C=O	NH [δ in ppm]	Isopropyl [Anzahl]
3b–3e	< 210 ^{b)}	3390 ^{c)}	1746 1721 ^{c)}	6,5	2
3f		3398 3295 3235 ^{d)}	1674 1653 ^{d)}	6,5 6,4 5,3	2
3g		3352 3210 ^{d)}	1742 1660 ^{d)}	7,2 6,2	2
6a–6d	267	–	1703 – ^{c)}	–	1
6e	265	3420 ^{d)}	– 1675 ^{d)}	5,7	1

a) Ausführliche Daten im *Exper. Teil*. Die angegebenen Daten stellen Durchschnittswerte für die jeweils betrachteten Verbindungen dar.

b) Für **3b** gemessen.

c) In CHCl_3 .

d) In KBr.

Beim Übergang **3** → **6** (s. *Schema 2*) verschwinden in den IR-Spektren eine (C=O)-Bande und eine (im Falle **3f** → **6e** und **3g** → **6a** zwei) NH-Bande(n); in den ^1H -NMR-Spektren verschwinden die Signale einer Isopropyl-Gruppe und einer (bei **3f** → **6e** und **3g** → **6a** von zwei) NH-Gruppe(n). Zudem besitzen die Triazene **6** eine bei den Triazanen **3** nicht vorhandene UV-Absorption.

Das Triazan **3b** zeigt im ^{15}N -NMR-Spektrum Signale bei -277 ($J_{\text{N,H}}=99$ Hz), -233 und -304 ppm für N(1), N(2) bzw. N(3). Ihre Zuordnung beruht darauf, dass das letzte mit dem Signal von 1,3-Dimethylhydrazin (-307 ppm [13]) vergleichbar, das erste aber – wie bei Carbazinsäure-äthylester (-280 , $J_{\text{N,H}}=99$ Hz [14]) – als *d* auftritt und wegen Acylsubstitution etwas nach tieferem Feld verschoben ist, während die noch stärkere Tieffeldverschiebung des mittleren Signals der Verbundenheit von N(2) mit zwei N-Atomen (vgl. [15]) zuzuschreiben sein dürfte. Das Triazen **6a** hingegen zeigt ^{15}N -Signale bei -158 , 53 und -201 ppm für N(1), N(2) bzw. N(3). Die letzteren zwei sind vergleichbar mit zwei Signalen von (als Modelle gewählten) 1-Aryl-3,3-dimethyltriazenen (68 bis 74 und -216 bis -229 ppm) [13] [16], während das erste gegenüber den Modellen (-18 bis -34 ppm) stark nach höherem Feld verschoben ist, was einer kräftigen Abschirmung an N(1) infolge Delokalisierung des Elektronenpaares von N(3) (s. **6** ↔ **6'** ↔ **6''**) zugeschrieben werden kann (vgl. [16]).

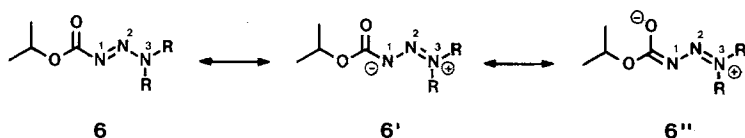
Die Triazene **6** zeigen bei RT. getrennte ^1H -NMR-Signale für die α -Protonen der beiden Reste R an N(3) (bei **6b** auch für die β -Protonen; bei **6d** überlappend). Die so offenbarte RT.-Diastereotopie entspricht der bei Triazanen bekannten [4] [17–19] Behinderung der Rotation um die N(2), N(3)-Bindung, welche durch eine π -Delokalisierung über die drei N-Atome hervorgerufen und bei höherer Temperatur überwunden wird. Im Falle von **6a** und **6b** bestimmten wir die Rotationsbarrieren aus Koaleszenzmessungen [20] (**6e** zersetzte sich vor Erreichen der Koaleszenztemperatur). In *Tabelle 2* sind diese Werte und – zum Vergleich – auch die bekannten Rotationsbarrieren einiger anderer 1-alkyl- und 1-aryl-substituierter Triazene angeführt. Sie bestätigen, dass solche Barrieren mit zunehmender Elektronenakzeptoreigenschaft des Substituenten an N(1) ansteigen [4] [17–19]. Für unsere Triazene (wie **6a** und **6b**) sind sie wegen der Konjugation von N(3) über

Tabelle 2. Rotationsbarrieren an der N(2),N(3)-Bindung in Triazenen. Koaleszenztemperatur (T_C), Unterschied der chemischen Verschiebungen ($\delta\nu$) in den NMR-Spektren bei langsamem Austausch und Rotationsbarrieren (ΔG^\ddagger) in **6a** und **6b** sowie in vier ausgewählten Beispielen trisubstituierter Triazene aus der Literatur.

	R'	R, R	Messmethode ^{a)}	T_C [°]	$\delta\nu$ [Hz]	ΔG^\ddagger [kJ/mol]	Lit.
6a	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	A	-42	169	44,8 (±0,8) ^{b)}	[4]
	C ₆ H ₅	CH ₃	B	-23,5	19	57,3 (±1,3) ^{c)}	[17]
	<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	B	-13	20,2	58,2 (±0,8) ^{c)}	[17]
	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	B	37	20	65,7 (±0,8) ^{c)}	[17]
6b	CO ₂ C ₃ H ₇	CH ₃	C	106	65,5	79,5 (±0,8) ^{c)}	--
6b	CO ₂ C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	C	95	25,8	78,2 (±1,3) ^{c)} ^{d)}	--

a) A: ¹³C-NMR, 25,2 MHz, CDCl₃; B: ¹H-NMR, 60 MHz, CDCl₃; C: ¹H-NMR, 200 MHz, C₆D₅NO₂.
 b) Aus Linienformanalyse der ¹³C-NMR-Spektren.
 c) Aus Koaleszenztemperatur und Linienabstand bei langsamen Austausch.
 d) Berechnung beruht auf den CH₃-Tripletten der beiden Äthylgruppen.

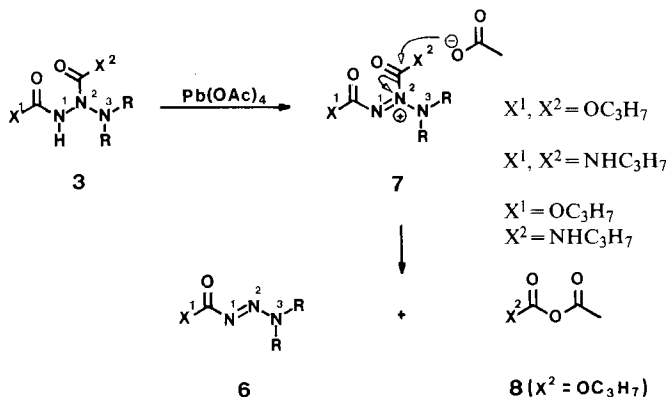
die N(2),N(1)-Doppelbindung zum Carbonyl-O-Atom (**6** ↔ **6'** ↔ **6''**) mit *ca.* 79 kJ/mol um einiges grösser als diejenigen der anderen Triazene (vgl. auch das oben erwähnte ¹⁵N-NMR-Spektrum von **6a**). Da das Verhältnis der Signale für die beiden R bis zur Koaleszenz genau 1:1 verbleibt, können die dynamischen NMR-Phänomene kaum durch eine (*E/Z*)-Isomerisierung an der N(1),N(2)-Doppelbindung in **6** verursacht sein (vgl. [19]). Für unsere Beispiele nehmen wir an, dass das Triazen-Gerüst nahezu koplanar und in (*E*)-Konfiguration vorliegt, so wie es für andere Triazene aus Röntgenstrukturanalysen bekannt ist [18] [21]. In Anlehnung an [19] und in Analogie zu den Nitrosoaminen [22] ordnen wir das jeweils bei höherem Feld erscheinende ¹H-NMR-Signal der beiden Substituenten R and N(3) dem *cis* zu N(1) liegenden R zu.



Offensichtlich wird in den hier beschriebenen Hydro-Acyl-Eliminationen immer die (mittlere) COX-Gruppe an N(2) eliminiert, wobei diese sowohl eine COOR- wie auch eine CONHR-Gruppe sein kann. Aus der Bildung von **6a** aus **3g** folgt, dass das aus **1d** hergestellte Triazan tatsächlich die Struktur mit einer endständigen COOR- und einer mittleren CONHR-Gruppe, nämlich **3g**, besitzt.

4. Zum Mechanismus der Oxydation. – Der Ablauf der Hydro-Acyl-Elimination der Triazane **3** zu den Triazenen **6** (s. *Schema 2*) dürfte dem postulierten [7] Ablauf der Reaktion von Acyldiazanen zu Diazenen (**IV** → **V**, s. *Kap. 1*) ähnlich sein. Durch die Oxydation mit Pb(IV) könnte eine Zwischenstufe mit einer Elektronenvertei-

Schema 3



lung ähnlich derjenigen von **7** (s. *Schema 3*) entstanden sein, womit die leichte Spaltung der (N(2),CO)-Bindung unter dem Einfluss von Acetat erklärbar wäre. Das bei diesem Reaktionsablauf ebenfalls erwartete, bereits bekannte [23] (von uns zum Vergleich analog [24] hergestellte) Acetyl-isopropyl-carbonat (**8**) sowie seine Zersetzungsprodukte (vgl. [24] [25]) wurden während und nach der Reaktion von **3e** nach **6d** nachgewiesen. Ein solcher Mechanismus lässt die Möglichkeit offen, dass die hier beschriebene oxydative Hydro-Acyl-Elimination allgemein auf 1,1,3-trisubstituierte 2-Acyltriazane **9** anwendbar und somit für die Herstellung auch anderer 1,3,3-trisubstituierter Triazene **10** nützlich sein könnte.



Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge und Dr. *R. Hollenstein* für das Messen der ^{15}N -NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Siehe [26]. MS-Interpretationen sind hypothetisch und beruhen nicht auf hochaufgelösten Spektren. Die ^{15}N -NMR-Spektren wurden auf einem *Varian XL-200* gemessen unter Verwendung von CH_3NO_2 als externem Standard. Die chemischen Verschiebungen stammen aus ^1H -entkoppelten Spektren von Lösungen mit 0,07–0,1 mol/l $\text{Cr}(\text{acac})_3$ und die Kopplungskonstanten ($J_{\text{N,H}}$) aus DEPT-Spektren [27] von Lösungen ohne $\text{Cr}(\text{acac})_3$ -Zusatz. Niederdruck-Flüssigchromatographie (präp. *Lobar-LC* (Laufmittel, Fluss)) wurde mit *Lobar-Fertigsäulen Merck* (Kieselgel *Lichroprep Si60*, Korngrösse 40–63 μm , und zwar Säule B, sofern nicht anders vermerkt) ausgeführt und die Fraktionen mit einem Differentialrefraktometer *Waters R 401* erfasst. Analytische GC wurden mit einem *Hewlett Packard 5880A* (A) oder mit einem *Carlo Erba GI 2000* (B und C) mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt unter Verwendung von Kapillarsäulen (A: *OV-1*, 12 m/0,3 mm; B: *SE-52*, 15 m/0,3 mm; C: *Pluronic 64*, 19 m/0,31 mm).

2. 3,3-Dialkyltriazan-1,2-dicarbonensäure-diisopropylester 3. 2.1. *Allgemeines Verfahren.* Analog zu der in [9] angegebenen Methode für die Reaktion von Aminen mit dem Diäthylester **1a**: Eine Lösung von 50 mmol Amin **2** wurde jeweils zu 10,1 g (50 mmol) Diazendicarbonensäure-diisopropylester (= Azodicarbonensäure-diisopropylester; **1b**) mit oder ohne Lösungsmittel so rasch zuge tropft, dass sich leichter Rückfluss bemerkbar machte. Nach weiteren 5 Min. Erwärmen unter Rückfluss wurden die volatilen Komponenten bei 30°/14 Torr abgezogen und der Rückstand mit 5–10 ml Et₂O versetzt. Kühlen auf –20 bis –70° und gelegentliches Kratzen mit einem Glasstab führten zur Kristallisation des Triazans **3**, welches abfiltriert, bei –70° mit 20 ml Et₂O/Hexan 1:1 gewaschen und getrocknet wurde. Die so hergestellten Triazane waren ohne Umkristallisation analysenrein. Sie liessen sich bei RT. unter Lichtausschluss einige Wochen unzersetzt aufbewahren.

2.2 3,3-Dimethyltriazan-1,2-dicarbonensäure-diisopropylester (**3b**). Aus 2,25 g Dimethylamin (**2b**) in 9 ml EtOH und **1b** in 20 ml Et₂O wurden 9,32 g (75%) **3b** als farbloses Pulver, Smp. 60–61,5°, erhalten. UV (EtOH): Endabsorption 210 (290). IR (CHCl₃): 3392m (NH), 2985m, 2935m, 2863m, 1754s und 1720s (br., C=O), 1478m, 1467m, 1453m, 1383m, 1375s, 1103s. IR (KBr): 3240m (NH), 2984m, 2935m, 2875w, 1738s und 1703s (C=O), 1510m (sh. HNCO), 1490m, 1462m, 1388m, 1323m, 1239s, 1165m, 1110s, 1032m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,60 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 4,95 (sept., J = 6, 2 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,52 (s, 6 H, (CH₃)₂N(3)); 1,26 (d, J = 6, 12 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹H-NMR (60 MHz, [D₆]Aceton): 8,25 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 4,88, 4,81 (je sept., J = 6, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,43 (s, 6 H, (CH₃)₂N(3)); 1,21, 1,18 (je d, J = 6, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 156,8, 154,4 (je s, 2 CO); 70,3, 69,6 (je d, 2 (CH₃)₂CH); 42,9 (q, (CH₃)₂N(3)); 22,1, 22,0 (je q, 2 (CH₃)₂CH). ¹⁵N-NMR (20,28 MHz, CDCl₃): –233,4 (N(2)); –277,2 (d, J = 99,4, N(1)); –303,9 (N(3)). MS (70 eV): 247 (3, M⁺), 160 (29, M⁺ – C₄H₇O₂), 145 (6), 118 (9), 103 (12), 76 (24), 74 (100, M⁺ – 2(C₄H₇O₂) + H).

C₁₀H₂₁N₃O₄ (247,30) Ber. C 48,57 H 8,56 N 16,99% Gef. C 48,33 H 8,57 N 17,20%

2.3. 3,3-Diäthyltriazan-1,2-dicarbonensäure-diisopropylester (**3c**). Aus 3,65 g Diäthylamin (**2c**) in 7 ml EtOH und **1b** in 20 ml Et₂O wurden 9,12 g (66%) **3c** als farblose, verwachsene Prismen, Smp. 62–65°, erhalten. IR (CHCl₃): 3380m (NH), 2980m, 2940m, 2875m, 2850m, 1755s und 1720s (br., C=O), 1485m, 1468m, 1455m, 1388s, 1378s, 1108s. IR (KBr): 3255m (NH), 2980m, 2938w, 2855w, 1754s und 1689s (C=O), 1512m (HNCO), 1468m, 1407m, 1383m, 1321m, 1245s, 1182m, 1159m, 1108s, 1028m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,25 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 4,97 (sept., J = 6, 2 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,72 (q, J = 7, 4 H, 2 CH₃CH₂); 1,28 (d, J = 6, 12 H, 2 (CH₃)₂CH); 1,10 (t, J = 7, 6 H, 2 CH₃CH₂). ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]Aceton): 7,95 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 4,88, 4,85 (je sept., J = 6, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,69 (q, J = 7, 4 H, 2 CH₃CH₂); 1,21, 1,20 (je d, J = 6, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH); 1,07 (t, J = 7, 6 H, 2 CH₃CH₂). MS (70 eV): 275 (4, M⁺), 188 (16, M⁺ – C₄H₇O₂), 146 (9), 103 (4), 102 (33, M⁺ – 2(C₄H₇O₂) + H), 87 (7), 85 (6), 76 (5), 73 (4), 72 (18), 71 (7), 43 (100).

C₁₂H₂₅N₃O₄ (275,35) Ber. C 52,34 H 9,15 N 15,26% Gef. C 52,06 H 9,11 N 15,48%

2.4. 3,3-(Tetramethylen)triazan-1,2-dicarbonensäure-diisopropylester (**3d**). Aus 3,55 g Pyrrolidin (**2d**) in 15 ml Pentan und **1b** ohne Lösungsmittel wurden 5,23 g (38%) **3d** als schwach gelber, leicht klebriger Festkörper, Smp. 71–75°, erhalten. IR (CHCl₃): 3398m (NH), 2988m, 2940m, 2880m, 1752s und 1720s (br., C=O), 1468m, 1454m, 1385s, 1377s, 1105s. IR (KBr): 3275m (NH), 2978m, 2940w, 2878w, 2855w, 1738s und 1720s (C=O), 1510m (HNCO), 1468m, 1380m, 1320m, 1260s, 1150m, 1109m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,53 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 4,96 (sept., J = 6, 2 H, 2 (CH₃)₂CH); 3,1–2,7 (m, 4 H, 2 H–C(1'), 2 H–C(4')); 2,0–1,6 (m, 4 H, 2 H–C(2'), 2 H–C(3')); 1,27 (d, J = 6, 12 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]Aceton): 8,20 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 4,88, 4,81, (je sept., J = 6, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,9–2,6 (m, 4 H, 2 H–C(1'), 2 H–C(4')); 1,8–1,4 (m, 4 H, 2 H–C(2'), 2 H–C(3')); 1,22, 1,20 (je d, J = 6, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH). MS (70 eV): 273 (4, M⁺), 186 (9, M⁺ – C₄H₇O₂), 128 (4), 100 (23, M⁺ – 2(C₄H₇O₂) + H), 85 (10), 83 (9), 76 (4), 70 (19), 43 (100).

C₁₂H₂₃N₃O₄ (273,34) Ber. C 52,73 H 8,48 N 15,37% Gef. C 52,47 H 8,33 N 15,37%

2.5. 3,3-(Pentamethylen)triazan-1,2-dicarbonensäure-diisopropylester (**3e**). Aus 4,25 g Piperidin (**2e**) in 10 ml Benzol und **1b** in 50 ml Benzol wurden 12,54 g (86%) **3e** als farblose Nadeln, Smp. 94–94,5°, erhalten. IR (CHCl₃): 3392m (NH), 2980m, 2940m, 2858m, 2830m, 1750s und 1718s (br., C=O), 1468m, 1452m, 1385s, 1372s, 1105s. IR (KBr): 3280s (NH), 2995m, 2958m, 2940m, 2868w, 2838w, 1734s und

1723s (C=O), 1512m (HNCO), 1459m, 1385m, 1370m, 1316m, 1265m, 1253s, 1165m, 1118m, 1058m. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 6,53 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 4,96, 4,91 (je sept., J=6, je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,95–2,65 (m, 4 H, 2 H–C(1'), 2 H–C(5'')); 1,85–1,50 (m, 4 H, 2 H–C(2'), 2 H–C(4'')); 1,50–1,15 (m mit 2 d bei 1,29 und 1,25, J=6, 14 H, 2 H–C(3'), 2 (CH₃)₂CH). ¹³C-NMR (25,2 MHz, CDCl₃): 156,6, 154,4 (je s, CO); 70,3, 69,8 (je d, 2 (CH₃)₂CH); 52,1 (t, C(1'), C(5')), 25,7 (t, C(2')), C(4''); 23,4 (t, C(3'')); 22,1, 22,0 (je q, 2 (CH₃)₂CH). MS (70 eV): 287 (4, M⁺), 200 (29, M⁺–C₄H₇O₂), 158 (12), 143 (7), 114 (51, M⁺–2 (C₄H₇O₂)+H), 99 (8), 98 (7), 84 (33), 70 (6), 43 (100).

C₁₃H₂₅N₃O₄ (287,36) Ber. C 54,36 H 8,77 N 14,62% Gef. C 54,35 H 8,83 N 14,68%

3. N,N'-Diisopropyl-3,3-dimethyltriazan-1,2-dicarboxamid (3f). Analog der in [12] angegebenen Methode für N,N'-Diäthyltriazan-1,2-dicarboxamid: Eine Lösung von 1,01 g (5 mmol) N,N'-Diisopropylidiazendicarboxamid (=N,N'-Diisopropylazodicarboxamid; 1c) [9] und 2,25 g (50 mmol) Dimethylamin (2b) in 9 ml Et₂O wurde in einem Glasrohr mit *Sovirel*-Verschluss bei 0° ab und zu geschüttelt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, und nach 4 Std. entfärbte sich die Lösung. Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank, Abfiltrieren, Waschen des Rückstandes mit Et₂O und Trocknen bei RT./10⁻² Torr ergaben 961 mg (78%) analysenreines 3f als farblose Nadeln, Smp. 97,5–100° (Zers.). IR (CHCl₃): 3432m, 3398m, 3360m (NH); 2978m, 2935m, 2875m, 1690s (br., C=O), 1525s, 1500s, 1468m, 1457m, 1425m. IR (KBr): 3398m, 3295m, 3235m (NH); 2985m, 2960m, 2930m, 1674s und 1653s (C=O), 1548s (br.) und 1503s (br., HNCO), 1470m, 1450m, 1425m, 1387m, 1362m, 1327m, 1249m. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 6,50 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN(1)); 6,37, 5,25, (je br. d, J=8, mit D₂O austauschbar, je 1 H, 2 CONHC₃H₇); 3,96, 3,90 (je d × sept., J=8, 6,5, nach D₂O-Zugabe je sept., je 1 H, 2 (CH₃)₂CH); 2,44 (s, 6 H, (CH₃)₂N(3)); 1,17, 1,14 (je d, J=6,5, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 158,7, 156,7 (je s, 2 CO); 43,2, 42,2 (je d, 2 (CH₃)₂CH); 41,7 (q, (CH₃)₂N(3)); 22,8, 21,9 (je q, 2 (CH₃)₂CH). MS (70 eV): 160 (42, M⁺–C₄H₇NO), 117 (8), 103 (15), 102 (6), 87 (22), 86 (14), 85 (12), 75 (17), 74 (52, M⁺–2 (C₄H₈NO)+H), 71 (8), 70 (41), 72 (5), 43 (100).

C₁₀H₂₃N₅O₂ (245,33) Ber. C 48,96 H 9,45 N 28,55% Gef. C 49,23 H 9,15 N 28,30%

4. 2-Isopropylaminocarbonyl-3,3-dimethyltriazan-1-carbonsäure-isopropylester (3g). 4.1. 2-Isopropylaminocarbonyl-diazencarbonsäure-isopropylester (= [(Isopropylaminocarbonyl)azo]carbonsäure-isopropylester 1d). Zu 5,05 g (25 mmol) 1b wurden im Eisbad unter Rühren 1,48 g (25 mmol) Isopropylamin in 10 ml Pentan innert 10 Min. getropft. Nach 15 Min. Rühren bei RT., Eindampfen und präp. Lobar-LC (Et₂O/Hexan 3:2, 12 ml/Min.) wurden 990 mg (20%) 1d als oranges Öl analysenrein erhalten; anal. DC (SiO₂, Et₂O/Hexan 1:1, UV₂₅₄): R_f 0,64. UV (EtOH): 415 (40), 267 (1700). IR (CHCl₃): 3420m (NH), 2980m, 2938w, 2875w, 1762s und 1750s (C=O), 1562w, 1511m und 1506m (HNCO), 1468m, 1458m, 1100s, 900m. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 6,45 (br. s, 1 H, austauschbar mit D₂O, HN); 5,24 (sept., J=6,5, 1 H, (CH₃)₂CHO); 4,5–3,9 (m, 1 H, nach D₂O-Zugabe sept. bei 4,13, J=6,5, (CH₃)₂CHN); 1,43, 1,31 (je d, J=6,5, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH). MS (70 eV): 130 (9), 88 (7), 86 (13), 43 (100).

C₈H₁₅N₃O₃ (201,23) Ber. C 47,75 H 7,51 N 20,88% Gef. C 47,80 H 7,59 N 20,86%

4.2. Addition von Dimethylamin an 1d. Eine Lösung von 480 mg (2,4 mmol) in *Exper. 4.1* erhaltenem 1d in 1 ml Et₂O wurde bei 34° mit einer Lösung von 110 mg (2,4 mmol) Dimethylamin (2b) in 220 mg EtOH versetzt und weitere 10 Min. bei 34° und 1 Std. bei 0° gehalten. Filtration, Waschen des Rückstandes mit kaltem Et₂O und Trocknen bei RT./10⁻² Torr ergaben 380 mg (64%) 3g als farblose Plättchen, Smp. 113–115° (Zers. unter Gasentwicklung), anal. DC (SiO₂, AcOEt, I₂): R_f 0,45. IR (KBr): 3352m und 3210m (NH), 2985m, 2860w, 2825w, 2785w, 1742s (O=C(O,N)), 1660s (O=C(N,N)), 1528s (br., HNCO), 1467m, 1243s, 1112m. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): 7,21 (br. s, 1 H, HN(1)); 6,22 (br. d, J=8,5, 1 H, CONHC₃H₇); 4,96 (sept., J=6,5, 1 H, (CH₃)₂CHO); 4,2–3,6 (m, 1 H, (CH₃)₂CHN); 2,45 (s, 6 H, (CH₃)₂N(3)); 1,25, 1,16 (je d, J=6,5, je 6 H, 2 (CH₃)₂CH). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): 156,9, 155,4 (je s, 2 CO); 68,8 (d, CH–O); 41,8 (q, (CH₃)₂N(3)); 41,7 (d, CH–N); 22,7, 21,4 (je q, 2 (CH₃)₂CH). MS (70 eV): 161 (16, M⁺–C₄H₇NO), 119 (8), 76 (47), 74 (18, M⁺–C₄H₇NO–C₄H₇O₂), 70 (14), 43 (100).

C₁₀H₂₂N₄O₃ (246,31) Ber. C 48,76 H 9,00 N 22,75% Gef. C 49,00 H 9,19 N 22,64%

5. 3,3-Dialkyltriazen-carbonsäure-isopropylester **6a-6d** aus den 3,3-Dialkyltriazen-carbonsäure-estern **3b-3e**. 5.1. *Allgemeines Verfahren*. Eine magnetisch gerührte Lösung von 10 mmol Triazan **3** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT. unter Ar mit einer Lösung von 5,48 g (10,5 mmol) 85proz. $\text{Pb}(\text{OAc})_4^7$ in 75 ml CH_2Cl_2 innert 5 Min. versetzt. Sobald das Verschwinden von **3** durch anal. DC (SiO_2 , AcOEt oder EtO₂, I₂) festgestellt worden war (ca. 15 Min.), wurde Äthylenglycol zugetropft, bis kein $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ mehr vorhanden war (KI-Stärke-Papier). Nach Filtration wurde das Filtrat mit 10 ml ges. K_2CO_3 und 2mal 10 ml H_2O ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Durch präp. Lobar-LC (Et₂O oder AcOEt) und anschließende Kugelrohrdestillation wurde das jeweilige Triazen **6** rein (anal. GC(B)) erhalten.

5.2. 3,3-Dimethyltriazen-carbonsäure-isopropylester (**6a**). Aus 2,47 g **3b** (Exper. 2.2) wurden nach Kugelrohrdestillation bei 65°/0,02 Torr 1,29 g (81%) **6a** als farbloses Öl erhalten, anal. DC (SiO_2 , AcEt, UV₂₅₄): R_f 0,33. UV (EtOH): 264 (16100). IR (CHCl_3): 3000m, 2982m, 2935w, 1702s (C=O), 1490m, 1467w, 1439w, 1403w, 1373m, 1365m, 1302m, 1098s. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): 5,10 (sept., $J=6$, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,64 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{N trans zu N(1)}$); 3,28 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{N cis zu N(1)}$); 1,37 (d, $J=6$, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ¹H-NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$): 5,19 (sept., $J=6$, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,58 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{N trans zu N(1)}$); 3,25 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{N cis zu N(1)}$); 1,34 (d, $J=6$, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). Beim Erwärmen verbreiterten sich im ¹H-NMR die s bei 3,58 und 3,25 ppm ($\delta\nu=65,55$ Hz) ab 50° und koaleszierten schliesslich bei 106°. Nach Abkühlen wurde wieder das ursprüngliche Spektrum erhalten. ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl_3): 160,4 (s, CO); 68,3 (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 43,5, 36,9 (je q, $(\text{CH}_3)_2\text{N(3)}$); 20,9 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). ¹⁵N-NMR (20,28 MHz, CDCl_3): 53,4 (N(2)); -158,3 (N(1)); -200,7 (N(3)). MS (70 eV): 131 (8, $M^+ - \text{N}_2$), 90 (10), 89 (41), 88 (20, $M^+ - \text{N}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$), 73 (4), 72 (56, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 44 (87, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$), 43 (100).

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (159,19) Ber. C 45,27 H 8,23 N 26,40% Gef. C 45,20 H 8,46 N 26,60%

5.3. 3,3-Diäthyltriazen-carbonsäure-isopropylester (**6b**). Aus 2,75 g **3c** (Exper. 2.3) wurden nach chromatographischer Abtrennung von 26% **3c** und nach Kugelrohrdestillation bei 95°/0,06 Torr 0,90 g (48%) **6b** als farbloses Öl erhalten, anal. DC (SiO_2 , Et₂O, UV₂₅₄): R_f 0,36. UV (EtOH): 267,5 (16700). IR (CHCl_3): 2985m, 2942m, 2900w, 2882w, 1705s (C=O), 1469m, 1458w, 1439w, 1415w, 1390m, 1382m, 1376m, 1335m, 1277s, 1108s. ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): 5,10 (sept., $J=6$, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,88, 3,83 (je q, $J=7$, 4 H, 2 CH_3CH_2); 1,34 (d, $J=6$), 1,34 (t, $J=7$, zusammen 9 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2 trans zu N(1)$); 1,19 (t, $J=7$, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2 cis zu N(1)$). ¹H-NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$): 5,21 (sept., $J=6$, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,82, 3,80 (je q, $J=7$, 4 H, 2 CH_3CH_2); 1,33 (d, $J=6$, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 1,23 (t, $J=7$, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2 trans zu N(1)$); 1,10 (t, $J=7$, 3 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2 cis zu N(1)$). Beim Erwärmen koaleszierten im ¹H-NMR die q bei 3,82 und 3,80 ppm ($\delta\nu=4,0$ Hz) bei 56° und die t bei 1,23 und 1,10 ppm ($\delta\nu=25,75$ Hz) bei 95°. Nach Abkühlen wurde wieder das ursprüngliche Spektrum erhalten. MS (70 eV): 159 (3, $M^+ - \text{N}_2$), 144 (6), 128 (6), 116 (7, $M^+ - \text{N}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$), 102 (18), 100 (9, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 72 (8, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$), 43 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (187,25) Ber. C 51,32 H 9,15 N 22,44% Gef. C 50,57 H 8,71 N 22,61%

5.4. 3,3-(Tetramethylen)triazen-carbonsäure-isopropylester (**6c**). Aus 2,73 g **3d** (Exper. 2.4) wurden nach Kugelrohrdestillation bei 100°/0,05 Torr 1,28 g (69%) **6c** als farbloses Öl erhalten, anal. DC (SiO_2 , Et₂O, UV₂₅₄): R_f 0,19. UV (EtOH): 268 (16600). IR (CHCl_3): 3002m, 2985m, 2938w, 2880w, 1705s (C=O), 1467w, 1440m, 1378m, 1350m, 1305m, 1260m, 1195m, 1108s. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl_3): 5,10 (sept., $J=6$, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 4,2-3,85 (m, 2 H, 2 H-C(4') $trans zu N(1)$); 3,85-3,5 (m, 2 H, 2 H-C(1') $cis zu N(1)$); 2,2-1,9 (m, 4 H, 2 H-C(2'), 2 H-C(3')); 1,35 (d, $J=6$, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). MS (70 eV): 126 (12), 70 (5, $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$), 43 (100).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (185,23) Ber. C 51,88 H 8,16 N 22,69% Gef. C 52,11 H 7,97 N 22,85%

5.5. 3,3-(Pentamethylen)triazen-carbonsäure-isopropylester (**6d**). Aus 2,87 g **3e** (Exper. 2.5) wurden nach Kugelrohrdestillation bei 90°/0,01 Torr 1,63 g (82%) **6d** als farbloses Öl erhalten, anal. DC (SiO_2 , Et₂O, UV₂₅₄): R_f 0,27. UV (EtOH): 270 (18100). IR (CHCl_3): 2985m, 2950m, 2865m, 1702s (C=O), 1468m, 1456m, 1448m, 1435m, 1388m, 1375m, 1342m, 1269s, 1257s, 1189s, 1104s, 1000m. ¹H-NMR

7) Das von uns verwendete $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ enthält 15% AcOH.

(60 MHz, CDCl_3): 5,12 (*sept.*, $J=6$, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 4,2–3,75 (*m*, 4 H, 2 H–C(1'), 2 H–C(5')); 2,05–1,55 (*m*, 6 H, 2 H–C(2'), 2 H–C(3'), 2 H–C(4')); 1,33 (*d*, $J=6$, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). MS (70 eV): 171 (13, $M^+ - \text{N}_2$), 129 (28), 128 (96, $M^+ - \text{N}_2 - \text{C}_3\text{H}_7$), 114 (15), 112 (23, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$), 88 (14), 85 (8), 84 (50, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$), 70 (6), 43 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (199,26) Ber. C 54,25 H 8,60 N 21,09% Gef. C 54,46 H 8,64 N 21,26%

In einem der Ansätze dieser Reaktion wurde deren Verlauf mit anal. GC. (A und C) verfolgt, wobei sich während und nach der Reaktion in kleiner Konzentration *Acetyl-isopropyl-carbonat* (**8**) durch Vergleich mit Material aus *Exper. 7* identifizieren liess. Extraktive Aufarbeitung und Abfangen des bei 760 Torr volatilen Materials lieferte Mischfraktionen, welche nach ihren IR und $^1\text{H-NMR}$ Isopropylalkohol, Essigsäure-isopropylester und Essigsäureanhydrid enthielten.

In einem andern Ansatz wurde eine Gasbürette an das Reaktionsgefäss angeschlossen; nach 30 Min. Reaktionszeit waren 96 ml (43%) CO_2 (identifiziert durch sein IR, aufgenommen in einer Gaszelle) aufgefangen worden.

6. *N-Isopropyl-3,3-dimethyltriazencarboxamid* (**6e**) aus **3f**. Eine magnetisch gerührte Lösung von 735 mg (3 mmol) **3f** (*Exper. 3*) in 3 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT. unter Ar mit 1,57 g (3 mmol) 85proz. $\text{Pb}(\text{OAc})_4^7$ in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 90 Min. wurde Äthylenglycol zur Zerstörung von überschüssigem $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ zugetropft (KI-Stärke-Papier), die Suspension filtriert, das Filtrat mit 3 ml ges. K_2CO_3 und 2mal 3 ml H_2O ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet, eingedampft und die Produkte mit präp. *Lobar-LC* ($\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 19:1, 4,1 ml/Min.) aufgetrennt. Die erste Fraktion ergab nach Umkristallisation aus Et_2O 173 mg (28%) *N,N'*-Diisopropylidiazendicarboxamid (= *N,N'*-Diisopropylazodicarboxamid; **1c**) als gelbe Nadeln, Smp. 166,5–168° ($[9]: 167^\circ$), anal. DC (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 19:1, UV_{254}): R_f 0,48. Aus der eingedampften Mutterlauge wurden nach Kugelrohrdestillation bei 45°/0,1 Torr 55 mg (13%) analysenreiner *N-Isopropylcarbaminsäure-äthylester* als farbloses Öl erhalten ($^1\text{H-NMR}$ wie in [28] beschrieben).

Die zweite Fraktion ergab 418 mg (5:1)-Gemisch ($^1\text{H-NMR}$) von **6e** und *N'*-Isopropyl-*N,N'*-dimethylharnstoff als farbloses Öl. In der Kälte fiel das Hauptprodukt aus und ergab nach Umkristallisation aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (Diffusion) 263 mg (55%) **6e** als farblose Nadeln, Smp. 44–45°, anal. DC (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ 19:1, UV_{254}): R_f 0,35. UV (EtOH): 265 (15100). IR (CHCl_3): 3420*m* (NH), 2960*m*, 2930*m*, 2870*m*, 1668*s* (C=O), 1478*m*, 1440*s*, 1364*s*. IR (KBr): 3425*m* (NH), 2980*m*, 2930*m*, 2865*w*, 1675*s* (C=O), 1510*m*, 1480*s*, 1443*m*, 1403*m*, 1386*m*, 1368*s*, 1347*m*, 1320*m*, 1304*m*, 1173*m*, 1102*m*. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 5,65 (*br. s.*, 1 H, HN); 4,5–3,7 (*m*, 1 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,56 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{N trans}$ zu N(1)); 3,18 (*s*, 3 H, $\text{CH}_3\text{N cis}$ zu N(1)); 1,22 (*d*, $J=7$, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). MS (70 eV): 100 (5, $M^+ - \text{C}_3\text{H}_8\text{N}$), 86 (29), 43 (100).

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (158,21) Ber. C 45,55 H 8,92 N 35,41% Gef. C 45,32 H 8,82 N 35,42%

Präp. *Lobar-LC* (Et_2O , 3,9 ml/Min.) einer Probe der eingedampften Mutterlauge ergab *N'*-Isopropyl-*N,N'*-dimethylharnstoff, $^1\text{H-NMR}$ -rein, als farblose Nadeln, Subl. ca. 75°, Smp. 107–108° ([29]: 117–118°).

7. *3,3-Dimethyltriazencarbonsäure-isopropylester* (**6a**) aus **3g**. Eine magnetisch gerührte Lösung von 124 mg (0,5 mmol) **3g** (*Exper. 4.2*) in 2,5 ml CH_2Cl_2 wurde bei RT. unter Ar mit 261 mg (0,5 mmol) 85proz. $\text{Pb}(\text{OAc})_4^7$ in Portionen versetzt. Nach 10 Min. wurde Äthylenglycol zur Zerstörung von überschüssigem $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ zugeotropft (KI-Stärke-Papier), die Suspension filtriert, das Filtrat mit 1 ml ges. K_2CO_3 und 2mal mit 2 ml H_2O ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Durch präp. *Lobar-LC* (AcOEt , 4,3 ml/Min., Säule A) wurden 61 mg (77%) $^1\text{H-NMR}$ -reines **6a** als schwach gelbes Öl erhalten, dessen IR und $^1\text{H-NMR}$ mit jenen aus *Exper. 5.2* identisch waren.

8. *Acetyl-isopropyl-carbonat* (**8**). Analog zu der in [24] angegebenen Methode für die Herstellung von Acetyl-äthyl-carbonat mit 2 ml H_2O ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und mit 6,1 g (50 mmol) Chlorameisensäure-isopropylester versetzt. Nach extraktiver Aufarbeitung wurde ein Gemisch von **8** und Diisopropylidicarbonat [30] [31] erhalten, das nach 3maliger Kugelrohrdestillation 1,89 g (26%) **8** bei 45°/2 Torr ([23]: 48,5–49,5°/3 Torr) und 3,02 g (31,8%) Diisopropylidicarbonat bei 50°/1 Torr ([31]: 85°/5 Torr) analysen- und GC-rein (A) lieferte. Eigenschaften von **8**: $^{13}\text{C-NMR}$ (25,3 MHz, CDCl_3): 165,4 (*s*, CH_3CO); 148,6 (*s*, Carbonat-CO), 74,4 (*d*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 21,5 (*q*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 21,0 (*q*, CH_3CO). MS (70 eV): 105 (4), 104 (4), 87 (30), 61 (73), 45 (99), 44 (100), 43 (99), 41 (100). IR, $^1\text{H-NMR}$ und Mikroanalyse: s. [23].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. Siling, «Aromatische Triazene und höhere Azahomologe», in E. Müllers «Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie», 4. Aufl., Bd. 10/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965, S.695; E. Müller, «Aliphatische Triazene und Tetrazene», *ibid.* Bd. 10/2 (1965), S.823; K. Vaughan & M.F.G. Stevens, *Chem. Soc. Rev.* 7, 377 (1978).
- [2] Ch. Leuenberger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65, 217 (1982).
- [3] L. Hoesch, Ch. Leuenberger, H. Hilpert & A.S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65, 2682 (1982).
- [4] D.H. Sieh, D.J. Wilbur & C.J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 3883 (1980).
- [5] A. Hassner & B.A. Belinka, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 6185 (1980); W. Kirmse & U. Seipp, *Chem. Ber.* 107, 745 (1974).
- [6] a) IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 53, 305 (1981); b) *idem*, 'Nomenclature of Organic Chemistry', 1979 edition, Pergamon Press, Oxford – New York – Toronto – Sydney – Paris – Frankfurt 1979.
- [7] W.A.F. Gladstone, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 1571; R.O.C. Norman, R. Purchase, C.B. Thomas & J.B. Aylward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1972, 1692.
- [8] E.C. Taylor & F. Sowinski, *J. Org. Chem.* 40, 2329 (1975); B.D. Baigrie, J.I.G. Cadogan & J.T. Sharp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1975, 1065; D.H.R. Barton, M. Girijavallabhan & P.G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1972, 929.
- [9] R.A. Lee, Dissertation, University of Cincinnati 1976.
- [10] E.E. Smissman & A. Makriyannis, *J. Org. Chem.* 38, 1652 (1973).
- [11] K.-H. Linke & H.J. Göhausen, *Chem. Ber.* 104, 301 (1971); G.W. Kenner & R.J. Stedmann, *J. Chem. Soc.* 1952, 2089.
- [12] O. Diels & M. Paquin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46, 2000 (1913).
- [13] G.J. Martin, M.L. Martin & J.P. Guesnard, ¹⁵N-NMR Spectroscopy', in 'NMR Basic Principles and Progress', Herausgeber P. Diehl, E. Fluck & R. Kosfeld, Springer, Berlin – Heidelberg – New York 1981, Vol. 18.
- [14] I. Yavari & J.D. Roberts, *Org. Magn. Reson.* 20, 235 (1982).
- [15] N. Egger, L. Hoesch & A.S. Dreiding, in Vorbereitung.
- [16] T. Axenrod, P. Mangiaracina & P.S. Pregosin, *Helv. Chim. Acta* 59, 1653 (1976).
- [17] N.P. Marullo, C.B. Mayfield & E.H. Wagener, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 510 (1968).
- [18] L. Lunazzi, G. Cerioni, E. Foresti & D. Maciantelli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* 1978, 686.
- [19] M.H. Akhtar, R.S. McDaniel, M. Feser & A.C. Oehlschlager, *Tetrahedron* 24, 3899 (1968).
- [20] H. Günther, «NMR-Spektroskopie», Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S.248.
- [21] H.C. Freeman & N.D. Hutchinson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35, 2045, 2051 (1979); S.L. Edwards, G. Chapuis, D.H. Templeton & A. Zalkin, *ibid.* 33, 276 (1977); S.L. Edwards, J.S. Sherfinski & R.E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2593 (1974); Yu. A. Omel'chenko & Yu. D. Kondrashev, *Sov. Phys. Crystallogr.* 12, 359 (1967); *ibid.* 10, 690 (1966); Yu. D. Kondrashev, *ibid.* 6, 413 (1961).
- [22] G.J. Karabatsos & R.A. Taller, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4373 (1964).
- [23] A.P. El'nitskii, Yu. A. Ol'dekop, V.S. Bezborodov, A.I. Stankevich, Yu. V. Glazkov & E.D. Skakovskii, *Vestsi Akad. Navuk B. SSR, Ser. Khim. Navuk.* 1976, 58.
- [24] D.S. Tarbell & N.A. Leister, *J. Org. Chem.* 23, 1149, 1152 (1958).
- [25] M. Matzner, R.P. Kurkijy & R.J. Cotter, *Chem. Rev.* 64, 645 (1964).
- [26] L. Hoesch, *Helv. Chim. Acta* 64, 38 (1981).
- [27] D.M. Doddrell, D.T. Pegg & M.R. Bendall, *J. Magn. Reson.* 48, 323 (1982).
- [28] D.M. Soignet, *Appl. Spectrosc.* 28, 350 (1974).
- [29] P. Stilbs, *Acta Chem. Scand.* 25, 2635 (1971).
- [30] G.A. Olah, Y. Halpern, P.W. Westerman & J.L. Grant, *J. Org. Chem.* 39, 2390 (1974); C.S. Dean & D.S. Tarbell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1969, 728.
- [31] J.H. Howe & R. Morris, *J. Org. Chem.* 27, 1901 (1962).