

REAKTIONEN VON NITROSAMINEN MIT ELEKTROPHILEN, I
DIE ALKYLIERUNG VON NITROSAMINEN

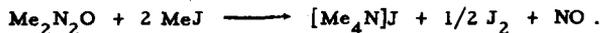
Alfred Schmidpeter

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

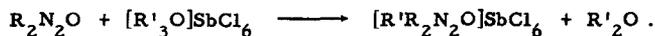
(Received 8 July 1963)

Im Rahmen unserer Arbeiten über Derivate der salpetrigen Säure haben wir das Verhalten von Dialkylnitrosaminen gegen eine Reihe verschiedenartiger elektrophiler Verbindungen untersucht. Eine soeben erschienene Veröffentlichung¹⁾ veranlasst uns, über eigene Ergebnisse bei der Umsetzung von Nitrosaminen mit Alkylierungsmitteln kurz zu berichten.

Methyljodid wirkt bei Raumtemperatur auf Dimethylnitrosamin nicht ein, bei 60° unter N₂ erfolgt Reaktion nach

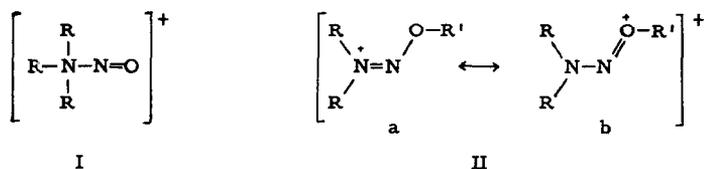


Trialkyloxonium-hexachloroantimonate reagieren dagegen schon beim blossen Übergiessen mit Nitrosamin gemäss



Für das Kation der dabei entstehenden Salze sind in erster Linie die Strukturmöglichkeiten I und II in Betracht zu ziehen.

¹⁾ S. Hünig, L. Geldern und E. Lücke, Angew. Chem. **75**, 476 (1963).



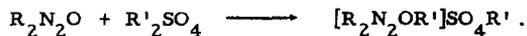
Der Entscheid konnte mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums getroffen werden. Dieses zeigt im Falle $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ drei intensitätsgleiche Signale, die den drei ungleichwertigen Methylgruppen der Struktur II (N-cis, N-trans, O) zuzuordnen sind. Für Struktur I mit drei gleichwertigen, an den Ecken einer Tetraederseite angeordneten Methylresten wäre nur ein Signal zu erwarten. Die Alkylierung erfolgt hier somit am Nitrosylsauerstoff. Zum gleichen Ergebnis sind S. Hünig und Mitarb.¹⁾ auf Grund der Beobachtung gekommen, dass $[(\text{CH}_2)_4\text{N}_2\text{OC}_2\text{H}_5]\text{BF}_4$ bei der Hydrierung N-Aminopyrrolidin und Äthanol liefert.

Um einen endgültigen Strukturbeweis führen zu können, haben wir einerseits Dimethylnitrosamin $\overset{\text{Me}}{\text{NNO}}$ mit Triäthylxonium-hexachloroantimonat $[\text{Et}_3\text{O}]\text{SbCl}_6$ und andererseits Methyläthylnitrosamin $\overset{\text{Me}}{\text{EtNNO}}$ mit Trimethylxonium-hexachloroantimonat $[\text{Me}_3\text{O}]\text{SbCl}_6$ umgesetzt. Die Reaktionsprodukte sollten, wenn I die zutreffende Struktur darstellt, identisch sein. Im Einklang mit II erhielten wir zwei Isomere: das 1.1-Dimethyl-2-äthoxy- bzw. das 1-Methyl-1-äthyl-2-methoxy-diazonium-hexachloroantimonat[†]).

[†] Für die Verbindungen $[\text{R}_2\text{N}=\text{NH}]\text{X}$ hat McBride²⁾ die Bezeichnung Diazoniumsalze vorgeschlagen. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Verbindungen können als Alkoxyderivate dieser Salze aufgefasst werden und wir bezeichnen sie dementsprechend als Alkoxydiazoniumsalze. Mit diesem Namen wird der sicherlich überwiegenden Beteiligung der Grenzformel IIa besser Rechnung getragen als mit einem vom Nitrosamin abgeleiteten.

² W. R. McBride und E. M. Bens, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5547 (1959); vgl. auch H. Bock und G. Rudolph, *Chem. Ber.* **94**, 1457 (1961).

Weiterhin haben wir für die neue Verbindungsklasse eine einfache Darstellungsweise gefunden, die zudem eine grössere Variierbarkeit des Anions erlaubt. Nitrosamine reagieren mit Dimethylsulfat³) langsam (Dimethylnitrosamin z. B. in 4 Tagen) gemäss



Die Umsetzung lässt sich an der Viskositätszunahme, der Änderung der Löslichkeit, besonders schön aber an der Änderung des ¹H-NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches verfolgen (vgl. Abb. 1). Aus den Lösungen der so erhaltenen Reaktionsprodukte lassen sich mit Anionen wie SbCl₆⁻, TeCl₆⁻, PF₆⁻ und B(C₆H₅)⁻ 1.1-Dialkyl-2-methoxy-diazoniumsalze fällen. Wir haben eine grössere Anzahl dieser ausgezeichnet kristallisierenden Verbindungen auf diesem Wege dargestellt und charakterisiert und werden an anderer Stelle ausführlich darüber berichten. Die Alkoxydiazoniumsalze sind ihrerseits Alkylierungsmittel. [(CH₃)₂N₂OCH₃]SbCl₆ setzt sich z. B. mit Dimethylsulfid zum Trimethylsulfonium-hexachloroantimonat [(CH₃)₃S]SbCl₆ um.

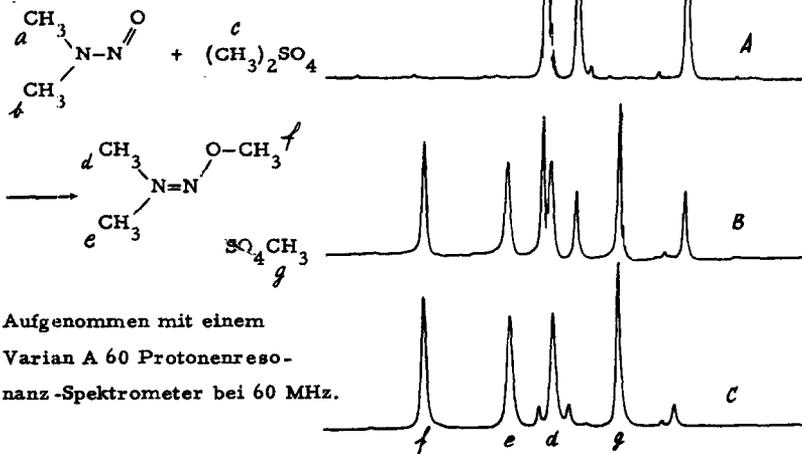
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein Stipendium.

³ Die Nitrosamine schliessen sich auch hier in ihrem Verhalten an die Carbon säureamide an; vgl. H. Brederick, F. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961).

Abb. 1

^1H -NMR-Spektrum eines äqui-
molaren Gemisches von
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$;
A nach dem Zusammengeben,
B nach 20 h, C nach 70 h.

Signalzuordnung:



Aufgenommen mit einem
Varian A 60 Protonenreso-
nanz-Spektrometer bei 60 MHz.