

DIE REAKTION VON AZOESTERN MIT TETRAALKYL-TETRAZENEN-(2)

F. EFFENBERGER und P. FISCHER*

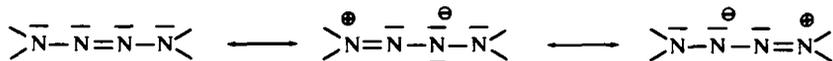
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Received in Germany 2 March 1970; Received in the UK for publication 13 March 1970)

Zusammenfassung—Bei der Umsetzung von Tetraalkyl-tetrazenen-(2) mit Azodicarbonsäure-diestern erfolgt primär Angriff am Dialkylamino-stickstoff des Tetrazens. Das gebildete Betain 3 geht durch intramolekulare Protonenabstraktion in das Ylid 4 über, das sich zu 5 umlagert. Die Kinetik der Reaktion wird UV-spektroskopisch verfolgt und der Mechanismus gedeutet.

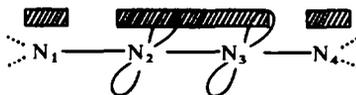
Abstract—Tetraalkyl-(2)-tetrazenes are attacked by azodicarboxylates at the dialkylamino nitrogen. By intramolecular proton abstraction, the betain 3 first formed is converted into the ylide 4 which then rearranges into 5. Kinetics of the reaction are investigated by UV spectroscopy; a mechanism is proposed.

KOMBINATION der drei möglichen mesomeren Grenzstrukturen nach der VB-Methode lässt für Tetraze- (2) erhöhte Ladungsdichte an den Azo-Stickstoffatomen erwarten :



Tetraze sollten daher bei DIELS-ALDER-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf als Dienophile reagieren. Entsprechende Umsetzungen sind jedoch gescheitert.¹

Betrachtet man Tetraze als planare Vier-Zentren- π -Systeme mit sechs π -Elektronen und nimmt für die freien Elektronenpaare an N_2 und N_3 völlige Orthogonalität an, so folgt aus einer einfachen HMO-Rechnung† (h-Werte: 0.6 für Azostickstoff $\text{N}_{2,3}$,² 1.0 für Dialkylamino-Stickstoff;³ alle k-Werte gleich 1.0), dass alle sechs π -Elektronen in bindenden Molekülorbitalen (-5.524, -3.584, -0.603 eV) untergebracht sind.



Ladungsdichte im Grundzustand	1.787	1.213	1.213	1.787
Ladungsdichte im obersten besetzten Orbital	0.644	0.356	0.356	0.644

Die Ladungsdichteverteilung im Grundzustand und im obersten besetzten Orbital lässt einen elektrophilen Angriff nur an N_1 und N_4 erwarten. Dies wird durch die experimentellen Befunde bestätigt, die elektrophile Reaktion nur am Dialkylamino-Stickstoff zeigen, im allgemeinen unter anschließender Sprengung der Stickstoff-Viererkette.^{4,5}

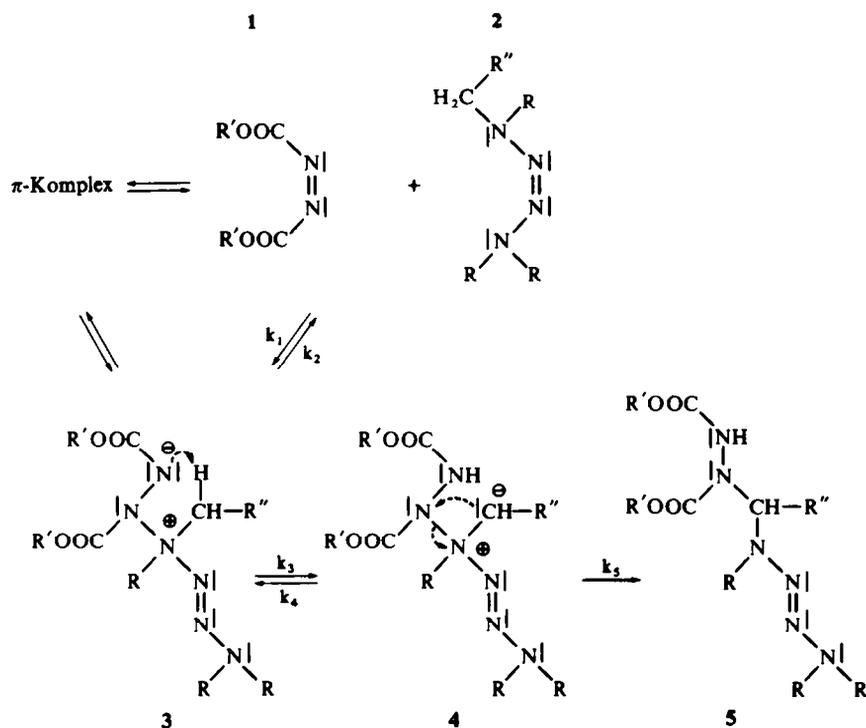
* Diplomarbeit P. Fischer, Univ. Stuttgart 1968

† Das Programm hat uns freundlicherweise Herr Dr. U. Sommer, Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, zur Verfügung gestellt.

Umsetzungen mit elektronenarmen Doppelbindungen sollten weitergehende Aussagen über das Reaktionsverhalten der Tetrazene-(2) erlauben, da hierbei neben einem elektrophilen Angriff an N_1 bzw. N_4 die Möglichkeit zu 2 + 2- und 2 + 4- Cycloadditionen besteht. Wir haben deshalb die Reaktion von Azoestern mit Tetrazenen-(2) untersucht.

ERGEBNISSE

Beim Zusammengeben der Reaktionspartner 1 und 2 in Substanz tritt primär eine tief weinrote Farbe auf, die, je nach Substituenten R bzw. R', langsamer oder schneller verschwindet unter Bildung der schwach gelblichen, hochviskosen Verbindungen 5. Neben der von McBride *et al.*⁶ beschriebenen Umsetzung mit Tetranitromethan ist dies die erste Reaktion an Tetrazenen-(2), in deren Verlauf die Stickstoffkette erhalten bleibt.* Die Struktur der Produkte 5 ist durch ¹H-NMR-Spektren (Tab. 1), Elementaranalysen und Molekulargewichte (Tab. 2) gesichert. Die UV-Spektren (Tab. 2) zeigen die charakteristische Doppelbandenstruktur der Tetrazene-(2) geringfügig (3–5 μ) zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Die IR-Spektren lassen sich bis auf eine sehr starke N—H—Valenz-Schwingungsbande bei 3300 cm^{-1} und



- 5a: R = R' = CH₃, R'' = H
 b: R = CH₃, R' = C₂H₅, R'' = H
 c: R = C₂H₅, R' = R'' = CH₃
 d: R = R' = C₂H₅, R'' = CH₃

* In jüngster Zeit ist auch die Oxidation der Alkylseitenketten zu Formyl-tetrazenen beschrieben.⁷

TABELLE 1. ¹H-NMR-SPEKTREN DER ADDUKTE 5 (1·0 MOLAR IN DCCl₃, TMS ALS INT. STANDARD)

Addukt	Gruppe	Signal	τ	Intensität	J (Hz)	
5a	—N— <u>CH</u> ₃	Singulett ^a	7·190 ^d	9·0		
		Singulett ^a	7·165 ^d			
	—O— <u>CH</u> ₃	Singulett ^b	6·285 ^e	6·0		
		Singulett ^b	6·240 ^e			
	— <u>CH</u> ₂ —	Singulett	4·93	1·8		
— <u>NH</u> —		breites Signal um	2·7 ^e	0·9		
5b	—O—CH ₂ — <u>CH</u> ₃	Triplet ^b	8·740 ^f	6·0	7·2	
		Triplet ^b	8·720 ^f			
	—N— <u>CH</u> ₃	Singulett ^a	7·175 ^d	9·2		
		Singulett ^a	7·145 ^d			
	—O— <u>CH</u> ₂ —CH ₃	Quadruplett ^b	5·815 ^f	4·0		7·15
		Quadruplett ^b	5·780 ^f			
— <u>CH</u> ₂ —	Singulett	4·915	1·9			
	— <u>NH</u> —	breites Signal	3·07 ^f	0·7		
5c	—N—CH ₂ — <u>CH</u> ₃	Triplet ^b	8·890 ^g	9·0	7·0	
		Dublett ^c	8·465			
	>CH— <u>CH</u> ₃	Dublett ^c	8·405	1·0		6·5
		Quadruplett	6·730 ^g	6·2		
	—O— <u>CH</u> ₃	Singulett ^b	6·265 ^e	5·9		
		Singulett ^b	6·250 ^e			
>CH—CH ₃	Quadruplett	4·305	0·6	6·4		
— <u>NH</u> —	breites Signal um	3·4 ^e	0·5			
5d	—N—CH ₂ — <u>CH</u> ₃	Triplet ^b	8·885 ^g	9·0	7·15	
		Triplet ^b	8·760 ^g			
	—O—CH ₂ — <u>CH</u> ₃	Triplet ^b	8·745 ^g	6·0		7·10
		Triplet ^b	8·745 ^g			
	>CH— <u>CH</u> ₃	Dublett ^c	8·460	3·0		6·65
		Dublett ^c	8·410			
	—N— <u>CH</u> ₂ —CH ₃	Quadruplett	6·735 ^g	6·0		7·10
		Quadruplett ^b	5·825 ^f			
—O— <u>CH</u> ₂ —CH ₃	Quadruplett ^b	5·800 ^f	3·8	7·10		
	Quadruplett ^b	5·800 ^f				
>CH—CH ₃	Quadruplett	4·285	0·8	6·65		
— <u>NH</u> —	breites Signal um	3·5 ^f	0·8			

^a Ob die geringfügige Aufspaltung des N—CH₃-Signals etwa im Verhältnis 1:2 auf unterschiedlicher chemischer Verschiebung oder auf sterischer Hinderung beruht, ist nicht völlig sicher

^b Ähnliche geringe Aufspaltung der Esterprotonen-Signale finden wir auch bei phenyl-substituierten Hydrazoestern

^c Die Aufspaltung des CH₃—CH $\begin{matrix} \diagup N^1 \\ \diagdown N^2 \end{matrix}$ -Dubletts in zwei Signale kann auf eingefrorene Rotation oder auf das benachbarte Asymmetriezentrum zurückgeführt werden

^d Tetramethyl-tetrazen-(2) τ 7·185

^e Hydrazodicarbonsäure-dimethylester τ 6·22, 3·1

^f Hydrazodicarbonsäure-diäthylester τ 8·72, 5·765 (J 7·1 Hz), 3·4

^g Tetraäthyl-tetrazen-(2) τ 8·895, 6·732 (J 7·1 Hz)

eine Ester-Carbonyl-Bande bei 1710 cm^{-1} (Azoester $\sim 1780\text{ cm}^{-1}$) durch Superposition der Absorptionen von 1 und 2 deuten.

Die Identität der Produkte bei Reaktion in Substanz und in Lösung ist NMR-spektroskopisch gesichert. Beim Versuch, sie aus der Reaktionslösung durch Abziehen des Solvens zu isolieren, zersetzen sich die labilen Addukte 5 unter heftiger Gasentwicklung bereits bei 20° .

TABELLE 2. MOLEKULARGEWICHTE UND UV-ABSORPTIONEN DER ADDUKTE 5

	Molgewicht berechnet	gefunden ^a	λ^1 [m μ] (ϵ^1_{Mol}) ^b	λ^2 [m μ] (ϵ^2_{Mol}) ^b
5a	262.3	255 (CHCl ₃) 274 (C ₆ H ₆)	271 (8437) ^c	240 (3014) ^c
5b	290.3	290 (CHCl ₃)	272.5 (6120)	242 (2250)
5c	318.4	311 (C ₆ H ₆) 324 (C ₆ H ₆)	278.5 (8454) ^d	242 (4057) ^d
5d	346.4	344 (C ₆ H ₆)	278.5 (8692)	243.5 (4130)

^a osmometrisch bestimmt; ^b in CH₃OH; ^c Tetramethyl-tetrazen-(2) 276 m μ (7433), 243 m μ (2930);
^d Tetraäthyl-tetrazen-(2) 283 m μ (6664), 247 m μ (4636)

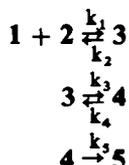
In Anlehnung an den von Huisgen und Jakob für die Reaktion von N,N-Dimethylanilin mit Azoester vorgeschlagenen Mechanismus⁹ nehmen wir für die Umsetzung von 1 mit 2 die Reaktionsfolge 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 an.

Die primäre Rotfärbung beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines π -Komplexes. Ob 3 über den π -Komplex oder aus 1 und 2 direkt entsteht, kann nicht entschieden werden.

Zur Prüfung des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufs haben wir die Kinetik der Reaktion untersucht.

Kinetik der Reaktion

Für die kinetische Untersuchung wird der besonders gut reagierende⁹ Azodicarbonsäure-dimethylester eingesetzt. Dem vorgeschlagenen Verlauf der Umsetzung entspricht die mechanistische Folge



Für den grössten Teil der Reaktion kann Quasi-Stationarität der Betain- und der Ylid-Konzentration angenommen werden ($d[3]/dt = 0$; $d[4]/dt = 0$). Damit ergibt sich für die Änderung der Azoester-Konzentration:

$$\frac{d[1]}{dt} = - \frac{k_1 k_3 k_5}{k_2 k_4 + (k_2 + k_3) k_5} [1] [2]$$

Mit den beiden Quasistationaritätsbedingungen vereinfacht sich das Zeitgesetz zu:

$$\frac{d[1]}{dt} = k_1[1][2]$$

In Tabelle 3 sind die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion 2. Ordnung zwischen Tetramethyl-tetrazen-(2) (TMT) bzw. Tetraäthyl-tetrazen-(2) (TÄT) mit Azodicarbonsäure-dimethylester zusammengestellt. Für die Aktivierungsenergie der Reaktion 2. Ordnung wird 9 kcal/Mol gefunden.

TABELLE 3. $k_{II} \cdot 10^5$ [LITER MOL⁻¹ SEC⁻¹] BEI 19.9 ± 0.1°C

Lösungsmittel	TMT	TÄT
CCl ₄	2.017	23.68
CH ₃ CN	12.17	95.00
CHCl ₃	35.67	351.3*
CH ₃ OH	450.8	4829*

* Die k_{II} -Werte geben in diesen Fällen nur bis etwa 1/3 Umsatz den experimentell gefundenen Verlauf der Reaktion wieder

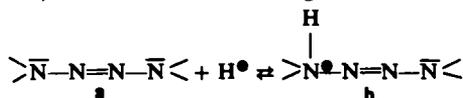
In Methanol als Lösungsmittel wird bei TÄT für einen weiten Bereich der Reaktion (1/3 bis 4/5 Umsatz), in Chloroform für einen schmalen Bereich Reaktion 1. Ordnung gefunden. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt hierbei alleine von der Azoesterkonzentration ab, die Geschwindigkeitskonstante zeigt nur geringe Solvensabhängigkeit:

$$k_1 \quad 31.0 \times 10^{-5} \text{ Sec}^{-1} \text{ in CH}_3\text{OH} (19.9 \pm 0.1^\circ\text{C})$$

$$k_1 \quad 25.1 \times 10^{-5} \text{ Sec}^{-1} \text{ in HCCl}_3 (19.9 \pm 0.1^\circ\text{C})$$

Diskussion der Ergebnisse

McBride und Thun haben die Geschwindigkeitskonstanten der sauren Zersetzung verschiedener Tetraalkyl-tetrazene-(2) mit ihren pK_b -Werten korreliert.¹⁰ Die beste Gerade durch die Messpunkte ergibt für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von TMT und TÄT 1:10–11. (Experimentell wird von den Autoren 1:7.9 gefunden.) Da bei der Zersetzung mit Säure nur das Triazensystem b

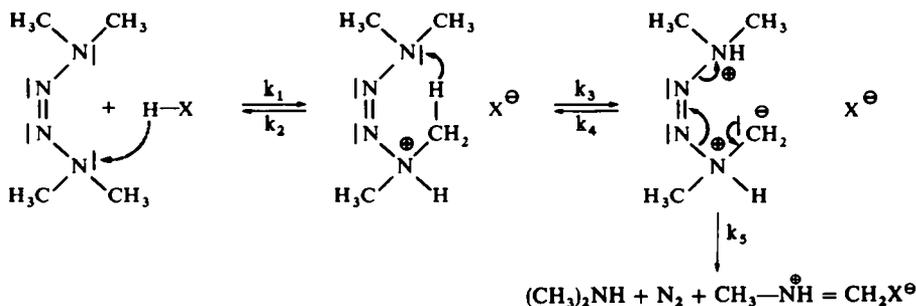


zerfallen kann,^{4, 10} ist die Lage des Protonierungsgleichgewichtes, die eine Funktion des pK_b -Wertes ist, entscheidend für die Zersetzungsgeschwindigkeit.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Tetrazene-(2) mit HX-Verbindungen lässt sich durch einen Mechanismus wiedergeben, der dem der Reaktion von 1 mit 2 vollkommen entspricht. Der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Protonierung bzw. die Bildung von 3. Alle folgenden Reaktionsschritte verlaufen rascher.

Die aufgezeigte Analogie erklärt auch unseren Befund, dass TMT in allen Lösungsmitteln etwa 10–11 mal rascher mit Azodicarbonsäure-dimethylester reagiert als TÄT.

Die kurzweilige Tetrazen-UV-Bande ist einem Dreizentren- π -System zuzuordnen:^{11*} ein Dialkylaminostickstoff muss durch Solvatation von direkter mesomerer Wechselwirkung mit dem restlichen π -System ausgeschlossen sein. Das Extinktionsverhältnis der beiden Tetrazenbanden kann somit als Mass dienen für Basizität bzw.



Nucleophilie des NR_2 -Stickstoffs (Tab. 4). Beim TMT zeigt ϵ^1/ϵ^2 im Gegensatz zu TÄT nur geringe Solvens-Abhängigkeit. Die experimentell gefundene gleiche Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit von TMT und TÄT in den einzelnen Lösungsmitteln lässt sich dann nur durch einen entscheidenden Solvens-Einfluss auf den Übergangszustand im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt deuten. Die Bildung des Betains 3 erfordert Ladungstrennung, für die die Aktivierungsenergie in hochpolaren, mehr noch in Protonen-Donor-Lösungsmitteln herabgesetzt ist im Vergleich zu unpolaren Solventien. Daher wird für das stärker basische TÄT in CHCl_3 und CH_3OH k_1 so gross gegenüber k_3 , dass dem Betain 3 noch vor der Umlagerung in das Ylid 4 ein Proton durch freies TÄT entzogen wird (Geschwindigkeitskonstante k'_3). Aus einem entsprechend variierten Reaktionsschema folgt, wenn wiederum Quasi-Stationarität für das Betain 3 angenommen wird, ohne weitere Annahmen direkt das Zeitgesetz

$$-\frac{d[1]}{dt} = k'_3 [3] [2] = k' [2]$$

also Reaktion 1. Ordnung, wie sie auch experimentell gefunden wird. Für die normale Reaktion 2. Ordnung kann somit bimolekulare Deprotonierung von 3 durch Tetrazen ausgeschlossen werden. Da der $\text{p}K_b$ -Wert von Tetraisopropyl-tetrazen-(2) (TPT) sicher $\ll 60$ ist,¹⁰ sollte $k_1 \gg k_3$ sein und somit die Zersetzung des Triazens der Umlagerung zu 4 den Rang ablaufen. Tatsächlich beobachtet man in Lösung wie in Substanz bei der Umsetzung von TPT mit Azoestern heftige Reaktion unter N_2 -Entwicklung, d.h. Zersetzung. Beim 1,4-Dimethyl-1,4-diphenyl-tetrazen-(2) dagegen ist die Basizität so gering, dass die Reaktion nicht über eine π -Komplexbildung hinauskommt.

1:2-Addukte von Tetraalkyl-tetrazenen-(2) mit Azoestern

Eine Lösung des Adduktes 5a in CCl_4 reagiert mit Azodicarbonsäure-dimethylester innerhalb einer Woche, mit Azodicarbonsäure-diäthylester in sechs Wochen zu Bis-addukten. Ebenso wie bei den 1:1-Umsetzungsprodukten aus Tetrazenen und

* Dies folgt auch aus HMO-Berechnungen.

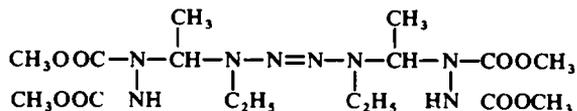
TABELLE 4. ABSORPTIONSMAXIMA* (MOLARE EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN^b) DER TETRAALKYL-TETRAZENE-(2) R₂N=N=N-NR₂ IN ABHÄNGIGKEIT VOM LÖSUNGSMITTEL

R	λ_{max} [m μ] (Molarextinktion)	C ₆ H ₁₂ ^b	CCl ₄	CH ₃ CN	CHCl ₃	CH ₃ OH
CH ₃	λ^1 (e ¹)	278.5 (9730)	282 (8777)	280.5 (8545)	281.5 (6620)	276 (7433)
	λ^2 (e ²) ^c	241 (3630)	— (—)	244 (3582)	244 (2990)	243 (2930)
	λ^1 (e ¹)	286 (8530)	287 (7685)	287.5 (8134)	288 (7529)	283 (6664)
C ₂ H ₅	λ^2 (e ²)	247 (3080)	— (—)	248 (3458)	247.5 (4304)	247 (4636)
	λ^1 (e ¹)	291 (9045)	290.5 (8410)	293 (8025)	292.5 (7180)	292.5 (~2450)
CH(CH ₃) ₂	λ^2 (e ²)	252 (3178)	— (—)	252 (3175)	250 (5350)	248.5 (8093)
CH ₃	e ¹ /e ²	2.680	—	2.386	2.214	2.536
C ₂ H ₅	e ¹ /e ²	2.770	—	2.352	1.750	1.437
CH(CH ₃) ₂	e ¹ /e ²	2.846	—	2.528	1.342	~0.3

* Die kürzerwellige Absorption erscheint als ausgeprägte Schulter der Hauptbande. Zur exakten Bestimmung des Absorptionsmaximums und des molaren Extinktionskoeffizienten ϵ^2_{mol} wird die experimentell gefundene Doppelbande graphisch in die beiden Einzelabsorptionen zerlegt.^{1,2} (In der Literatur^{1,2} wird lediglich die Schulterhöhe als Maß für die Molarextinktion der kürzerwelligeren Bande ausgewertet)

^b Alle Lösungsmittel UVASOL-Qualität der Fa. Merck AG, Darmstadt

Azoester gelingt es auch hier nicht, die NMR-spektroskopisch identifizierten 1:2-Addukte aus den Lösungen zu isolieren. In reiner Form kann ein 1:2-Addukt aus TÄT und Azodicarbonsäure-dimethylester bei Reaktion in Substanz erhalten werden, dem wir aufgrund des NMR-Spektrums die Struktur 6 zuordnen.



6

Die Signallagen sind identisch mit denen des 1:1-Adduktes 5c; das UV-Spektrum zeigt die gewohnte Tetrazenstruktur (λ^1 277.5 $\mu\mu$, λ^2 243 $\mu\mu$).

Mit anderen elektrophilen Doppelbindungssystemen wie TCÄ oder Diphenylketen erfolgt ebenfalls primär Reaktion an einem Dialkylamino-Stickstoff; die anschliessenden Folgereaktionen werden derzeit untersucht.

EXPERIMENTALLER TEIL

1. *Tetra-isopropyl-tetrazen-(2)*. 28.4 g (0.245 Mol) 1,1-Diisopropylhydrazin¹³ werden in 75 ml absol. Äther gelöst. Bei 0° werden unter Rühren portionsweise 53.3 g gelbes HgO zugegeben. Nach insgesamt 4 Stunden Reaktionszeit wird vom ausgeschiedenen Hg abdekantiert, der Rückstand mehrmals mit absol. Äther gewaschen, die vereinigten Ätherextrakte getrocknet und fraktioniert destilliert. Ausbeute: 19.5 g (70% d.Th.), Sdp.₁₁ 97–98°, Schmp. 5°.

2. (1,3,3-*Trimethyl-tetrazen-(2)-o*)-(1,2-dicarbomethoxy-hydrazino)-methan (5a). 1.1617 g (0.01 Mol) Tetramethyl-tetrazen-(2)¹¹ und 1.4610 g (0.01 Mol) Azodicarbonsäure-dimethylester werden ohne Lösungsmittel zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird tiefdunkelrot und erwärmt sich nach 30 Min. zunehmend. Nach 12 Stdn. ist Entfärbung unter Zunahme der Viskosität eingetreten. Ausbeute: quant. [C₈H₁₈N₆O₄ (262.3) Ber: C, 36.63; H, 6.92; N, 32.05. Gef: C, 36.72; H, 6.84; N, 32.12%].

3. (1,3,3-*Trimethyl-tetrazen-(2)-o*)-(1,2-dicarbomethoxy-hydrazino)-methan (5a). Die durch Zusammengeben von 1.161 g (0.01 Mol) Tetramethyl-tetrazen-(2) und 1.7416 g (0.01 Mol) Azodicarbonsäure-diäthylester entstehende dunkelrote Reaktionsmischung zeigt nach 24 Stdn. merkliche Entfärbung und Viskositätszunahme. Nach 4 Tagen liegt ein fast farbloses, hochviskoses Öl vor. Ausbeute: quant. [C₁₀H₂₂N₆O₄ (290.3) Ber: C, 41.37; H, 7.64; N, 28.95. Gef: C, 41.20; H, 7.53; N, 29.16%].

4. 1-(1,3,3-*Triäthyl-tetrazen-(2)-o*)-1-(1,2-dicarbomethoxy-hydrazino)-äthan (5c). Die beim Zusammengeben von 0.8614 g (0.005 Mol) Tetraäthyl-tetrazen-(2)¹¹ und 0.7305 g (0.005 Mol) Azodicarbonsäure-dimethylester entstehende dunkelrote homogene Mischung erwärmt sich nach ca. 2 Min. sehr stark (~60°); es wird deshalb mit Wasser gekühlt. Nach 20 Min. ist das Reaktionsgemisch orangefarben, nach 2 Stdn. hellgelb, nach 24 Stdn. fast farblos und zähviskos. Ausbeute: quant. [C₁₂H₂₆N₆O₄ (318.4) Ber: C, 45.27; H, 8.23; N, 26.40. Gef: C, 45.02; H, 8.21; N, 26.24%].

5. 1-(1,3,3-*Triäthyl-tetrazen-(2)-o*)-1-(1,2-dicarbomethoxy-hydrazino)-äthan (5c). Beim Zusammengeben von 0.8614 g (0.005 Mol) Tetraäthyl-tetrazen-(2) und 0.8708 g (0.005 Mol) Azodicarbonsäure-diäthylester tritt nur mässige Rotfärbung auf. Nach 30 Min. wird Viskositätszunahme beobachtet und nach 24 Stdn. ist ein hellgelbes Öl entstanden. Ausbeute: quant. [C₁₄H₃₀N₆O₄ (346.4) Ber: C, 48.54; H, 8.73; N, 24.26. Gef: C, 48.36; H, 8.81; N, 23.93%].

6. 1,4-*Diäthyl-1,4-bis-1*-(1,2-dicarbomethoxy-hydrazino)-äthyl-tetrazen-(2) (6). Zu 1.4625 g (0.01 Mol) Azodicarbonsäure-dimethylester werden unter guter Kühlung 0.8646 g (0.005 Mol) Tetraäthyl-tetrazen-(2) gegeben. Die anfänglich dunkelrote Reaktionslösung ist nach 24 Stdn. zu einer farblosen Masse erstarrt, die in abs. Äther gelöst wird. Aus der ätherischen Lösung fallen rasch 820 mg feine weisse Kristalle aus, die mit Aceton aufgekocht und mit abs. Äther gewaschen werden. Reinausbeute: 670 mg, 29% farb. Krist., Fp. 142.3°. [C₁₆H₃₂N₈O₈ (464.5) Ber: C, 41.37; H, 6.94; N, 24.13. Gef: C, 41.58; H, 6.87; N, 23.89%]. (Molekulargewicht ist wegen der geringen Löslichkeit osmometrisch nicht zu bestimmen.)

7. *UV-Kinetik*. In einem Messkölbchen wird Tetrazen vorgelegt und zur Hälfte mit Lösungsmittel aufgefüllt. Zur Zeit $t = 0$ wird die äquivalente Menge Azodicarbonsäure-dimethylester zugegeben und

rasch auf das Messvolumen aufgefüllt. Die Reaktionslösung wird im Thermostaten ($\pm 0.1^\circ$) gehalten. Jeweils zur Zeit t wird eine Probe entnommen und zu soviel Lösungsmittel gegeben, dass die Gesamtkonzentration $c_{0, \text{Azoester}} + c_{\text{Addukt}} = 10^{-2}$ Mol/l beträgt. Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird

$$\left[\frac{A_{\text{Azoester}}^0}{A_{\text{Azoester}}} - 1 \right] \text{ gegen } t \text{ aufgetragen.}$$

Konzentration der Reaktionslösungen [Mol/l]

	CCl_4	CH_3CN	CHCl_3	CH_3OH
TMT	10°	10°	10°	10^{-1}
TÄT	10°	10°	10^{-1}	10^{-2}

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für Sachbeihilfen. P. Fischer dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

LITERATUR

- ¹ D. Mackay und W. A. Waters, *J. Chem. Soc. C*, 813 (1966)
- ² F. Yoneda, K. Suzuki und Y. Nitta, *J. Org. Chem.* **32**, 727 (1967)
- ³ A. Zweig, J. E. Lancaster, M. T. Neglia und W. H. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4130 (1964)
- ⁴ H. Wieland und H. Fressel, *Liebigs Ann.* **392**, 127 (1912)
- ⁵ C. J. Michejda und D. Romans, *Tetrahedron Letters* 4213 (1969)
- ⁶ W. E. Thun, D. W. Moore und W. R. McBride, *J. Org. Chem.* **31**, 923 (1966)
- ⁷ W. E. Thun und W. R. McBride, *Ibid.* **34**, 2997 (1969)
- ⁸ R. Huisgen und F. Jakob, *Liebigs Ann.* **590**, 37 (1954)
- ⁹ E. Fahr und H. Lind, *Angew. Chem.* **78**, 376 (1966)
- ¹⁰ W. R. McBride und W. E. Thun, *Inorg. Chem.* **5**, 1846 (1966)
- ¹¹ W. E. Bull, J. A. Seaton und L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2516 (1958)
- ¹² H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy* S. 111. Wiley, New York (1965)
- ¹³ D. M. Lemal, F. Menger und E. Coats, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2395 (1964)