
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.07.072>

УДК 547.32+547.825+546.171.52

**С.О. Кохан^{1,2}, А.В. Тимцунік^{2,3},
В.С. Москвіна¹, О.О. Григоренко^{1,2}**

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

² ТОВ “НВП “Єнамін”

³ НТУ України “Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського”

E-mail: gregor@univ.kiev.ua

Підхід до синтезу похідних α,α,α -тризаміщених алкілгідрозинів з карбонових кислот

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.П. Хилею

Запропоновано препаративний підхід до синтезу похідних алкілгідрозинів з третинним алкільним замісником біля атома нітрогену, що ґрунтується на формальній реакції гідрозино-декарбоксілювання відповідних α,α,α -тризаміщених карбонових кислот. Розроблена методика не передбачає використання дорогих або важкодоступних метало- та органокаталізаторів чи спеціального устаткування. Метод заснований на радикальному фотохімічному розкладі естерів Бартона (що легко синтезуються з карбонових кислот у дві стадії через відповідні хлороангідриди) у присутності ди(трет-бутил)азодикарбоксилату за умов освітлення звичайною лампою розжарювання потужністю 500 Вт. Ключову роль для успішного перебігу цього перетворення відіграє донор гідрозену, функцію якого виконує розчинник; найкращі результати досягаються у випадку проведення реакції в хлороформі. Для більшості субстратів відповідні похідні гідрозинів утворюються з високими виходами (63–87%). У випадку, коли відповідні третинні радикальні інтермедіати мають помірну чи низьку стабільність, виходи продуктів істотно знижуються.

Ключові слова: карбонові кислоти, алкілгідрозини, естери Бартона, декарбоксілювання, фотохімічні перетворення, радикальні реакції.

Розробка реакцій селективного утворення C–N зв'язку є одним з нагальних завдань сучасної органічної хімії. Перетворення карбонових кислот та їх похідних, хоча і є одним з найстаріших способів досягнення цієї мети, однак і досі не втрачає актуальності, зважаючи на їх доступність. Широковідомі перегрупування Курціуса, Лоссена і Гофмана можна формально розглядати як декарбоксілювання карбонових кислот з утворенням первинних амінів або їх похідних (аміно-декарбоксілювання) [1]. Водночас споріднені реакції декарбоксілювання карбонових кислот або їх похідних з утворенням похідних гідрозинів (гідрозино-декарбоксілювання) є значно менш дослідженими. Даний підхід особливо

Цитування: Кохан С.О., Тимцунік А.В., Москвіна В.С., Григоренко О.О. Підхід до синтезу похідних α,α,α -тризаміщених алкілгідрозинів з карбонових кислот. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 7. С. 72–78. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.07.072>

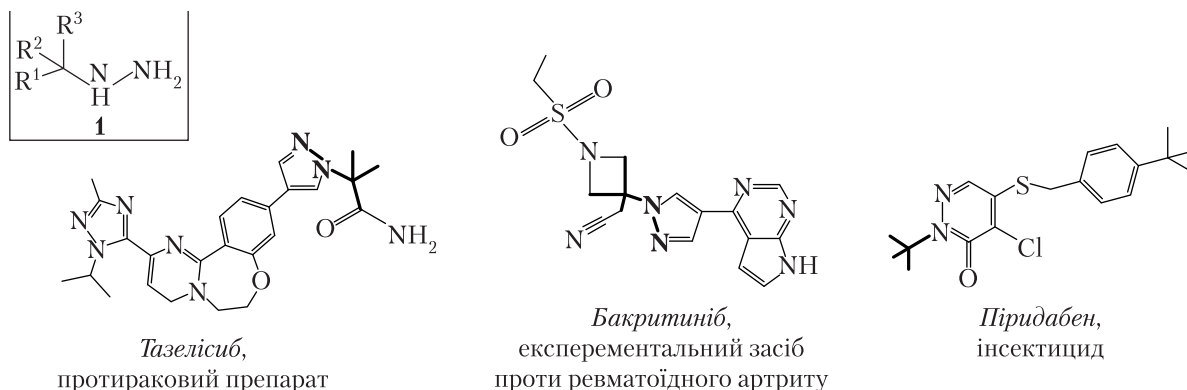


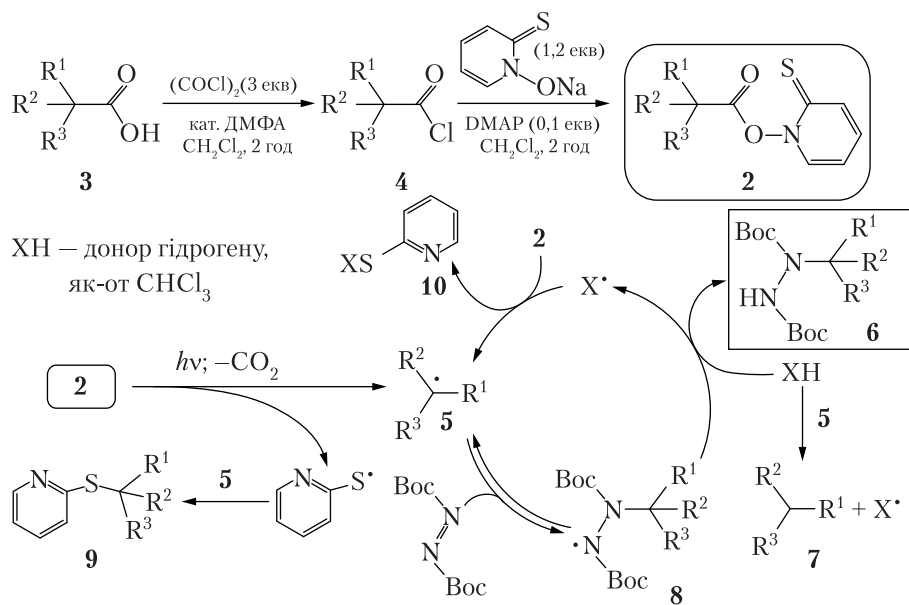
Рис. 1. Приклади фармацевтичних препаратів та агрохімікатів – похідних α,α,α -тризаміщених алкілгідрозинів

перспективний для одержання похідних α,α,α -тризаміщених алкілгідрозинів (**1**), які є важкодоступними за іншими методами синтезу. Гідрозини типу **1** є важливими вихідними сполуками для синтезу гетероциклів з N–N зв'язками, таких як піразоли і піридазини, що застосовуються в агрохімії та мають широкий спектр біологічної активності (рис. 1). Таким чином, розробка зручних і ефективних підходів до синтезу похідних α,α,α -тризаміщених алкілгідрозинів є науково обґрунтованою та практично орієнтованою задачею сучасної синтетичної хімії.

Приклади реакцій гідрозино-декарбоксілювання були описані в літературі лише в останні роки [2–7]; розроблені раніше методики можуть бути застосовані до обмеженого кола субстратів або ж потребують використання спеціальних досить дорогих метало- чи органокатализаторів. Тому в даному дослідженні ми звернулися до класичного методу формального заміщення карбоксильної групи в карбонових кислотах, що ґрунтується на застосуванні естерів Бартонна **2** [8]. Сполуки **2** можна отримати з високими виходами шляхом перетворення карбонових кислот **3** на хлороангідриди **4** і подальшою реакцією останніх з натрієвою сіллю 1-гідроксипіридин-2-тіону в присутності каталітичної кількості 4-диметиламінопіридину (DMAP) (схема).

Під дією видимого світла або під час нагрівання (80 °C) естери Бартонна **2** розкладаються з утворенням алкільного радикала, CO₂ та 2-тіопіридинільного радикала. Якщо розклад похідних **2** відбуватиметься у присутності діалкілазодикарбоксилату, можна очікувати приєднання алкільного радикала **5** за зв'язком N=N, а після реакції з донором гідрогену має утворюватися похідна гідрозину типу **6**. Як азодикарбоксилат ми вибрали ди(*трет*-бутил)-азодикарбоксилат, оскільки у такому випадку продуктом реакції буде ди-Вос-похідна, що може легко бути перетворена на вільний алкілгідрозин **1** у м'яких кислотних умовах.

Для успішного здійснення обговореного вище перетворення вибір донора гідрогену виявився ключовим. З одного боку, якщо донор занадто легко віддаватиме атом гідрогену, то він вступатиме у взаємодію з алкільним радикалом **5** замість азодикарбоксилату, даючи головним чином продукт відновного декарбоксілювання **7**. З іншого боку, якщо донор буде недостатньо ефективним, щоб віддати атом водню утвореному після приєднання азодикарбоксилату гідрозильному радикалу **8**, то через можливість зворотної реакції розкладу останнього переважно спостерігатиметься рекомбінація алкільного радикала **5** з піридин-



Схема

2-тіольним радикалом з утворенням дисульфіду **9**. З огляду на практичну спрямованість розроблюваного підходу ми одразу відкинули класичні донори гідрогену в радикальних реакціях типу Bu_3SnH та $t\text{-BuSH}$ через їх високу токсичність і зосередилися на використанні з цією метою розчинників.

Для підбору оптимальних умов як модельний естер Бартона використано похідну півалевої кислоти **2a** ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$). Реакцію проводили в присутності еквівалентної кількості ди(*трет*-бутил)азодикарбоксилату при концентрації субстрату 0,1 М та опроміненні звичайною лампою розжарювання потужністю 500 Вт у різних розчинниках (таблиця). Найкращий вихід цільового продукту (87 %) спостерігався у випадку використання як розчинника хлороформу; очікувано, що іншим продуктом реакції у цьому випадку є сульфід **10** ($\text{X} = \text{CCl}_3$).

Оптимізація умов реакції утворення продукту **6a**¹

№ з/п	Розчинник	Вихід 6 , %	Вихід 7 , %
1	ТГФ	<1	73
2	1,4-Діоксан	26	46
3	Етилацетат	38	5
4	Кумен	50	–
5	Триетилсилан	76	24
6	2-Пропанол	33	<1
7	1,2-Дихлоретан	55	–
8	Хлороформ	87	–

¹ Умови реакції: 0,1 М розчин **2a**, ди(*трет*-бутил)азодикарбоксилат (1 екв), $h\nu$ (лампа розжарювання потужністю 500 Вт), 2 год.

Оптимізовані умови реакції було успішно розширено на інші похідні **6b–f**, які одержано з виходами 63–83 % (рис. 2). У випадку субстратів, що утворювали менш стабільні третинні радикали (1-адамантильний, метилциклопропільний та біцикло[1.1.1]пентильний), виходи відповідних продуктів **6g–i** знижувалися до 38, 20 та 15 % відповідно.

Таким чином, розроблено зручний та ефективний підхід до перетворення α,α,α -тризаміщених карбонових кислот на відповідні ди-Вос-похідні алкілгідрозинів з третинними алкільними замісниками біля атома нітрогену, що не

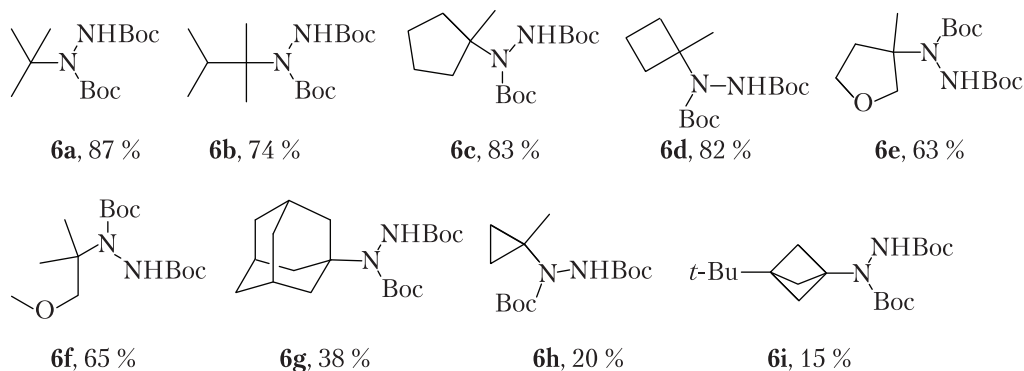


Рис. 2. Похідні гідрозинів **6**, що одержані за розробленим підходом

передбачав використання важкодоступних метало- чи органокаталізаторів, а також спеціального устаткування для проведення фотохімічних перетворень. Метод передбачав перетворення вихідних сполук на естери Бартона та їх подальший розклад за умов освітлення звичайною лампою розжарювання потужністю 500 Вт у присутності ди(*трет*-бутил)азодикарбоксилату в хлороформі. Цільові продукти переважно утворювалися з високим виходом (63–87 %), хоча у випадку субстратів, що генерували радикальні інтермедіати пониженої стабільності, метод мав нижчу ефективність. Синтезовані в рамках дослідження сполуки є перспективними реагентами для синтезу нітрогеновмісних гетероциклів (а саме, піразолів та піридазинів) – потенційних лікарських засобів та агрохімікатів.

Експериментальна частина. Контроль за проходженням реакції, чистотою та індивідуальністю одержаних продуктів здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках Polychrom SI F254. Температури топлення вимірювали з використанням автоматичної системи MPA100 OptiMelt. Спектри ЯМР реєстрували на приладі Varian Unity Plus 400 за температури 70 °С. Дані елементного аналізу, що отримані за допомогою приладу “Vario Micro Cube”, відповідають розрахованим. Використані розчинники очищували та осушували стандартними методами.

Загальна методика одержання похідних 6. Карбонову кислоту **3** (10 ммоль) розчиняють у CH_2Cl_2 (30 мл) і додають 2–3 краплі ДМФА. До одержаного розчину краплинами додають оксалілхлорид (5,08 г, 30 ммоль). Утворену суміш перемішують протягом 1–2 год до припинення виділення газу, після чого розчинник випаровують у вакуумі. Отриманий хлороангідрид **4** розчиняють у CH_2Cl_2 (10 мл) і повільно додають краплинами до суміші натрієвої солі 1-гідроксипіридин-2(1*H*)-тіону (1,79 г, 12 ммоль) та 4-диметиламінопіридину (0,122 г, 1 ммоль) у CH_2Cl_2 (10 мл) при 0 °С (для захисту від світла реактор попередньо обертають у фольгу). Одержану суспензію перемішують при кімнатній температурі протягом 2 год і відфільтровують через шар силікагелю завтовшки 2 см. Силікагель додатково промивають CH_2Cl_2 (10 мл). Об’єднані фільтрати випаровують у вакуумі. Одержаний естер Бартона **2** розчиняють у CHCl_3 (50 мл), додають ди(*трет*-бутил)азодикарбоксилат (2,30 г, 10 ммоль) і пропускають крізь розчин аргону протягом 10 хв. Далі розчин перемішують 2 год при опроміненні лампою розжарювання потужністю 500 Вт. Після цього розчинник випаровують у вакуумі, а залишок очищують колонковою хроматографією на силікагелі, використовуючи як елюент гексан – етилацетат (6 : 1).

Ди-трет-бутил-1-(трет-бутил)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6a). Вихід 87 %. $C_{14}H_{28}N_2O_4$. $T_{пл}$ 64–66 °С (65–66 °С [9]). Спектри 1H ЯМР та ^{13}C ЯМР відповідають наведеним у літературі [9].

Ди-трет-бутил-1-(2,3-диметилбут-2-ил)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6b). Вихід 74 %. $C_{16}H_{32}N_2O_4$. $T_{пл}$ 99–101 °С (101–102 °С [10]). Спектри 1H ЯМР та ^{13}C ЯМР відповідають наведеним у літературі [10].

Ди-трет-бутил-1-(1-метилциклопент-1-ил)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6c). Вихід 83 %. $C_{16}H_{30}N_2O_4$. $T_{пл}$ 123–125 °С. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6 , 400 МГц), δ , м. ч.: 1,29 (3H, с), 1,40 (9H, с), 1,42 (9H, с), 1,51–1,66 (6H, м), 1,91–2,05 (2H, м), 8,41 (1H, уш. с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6 , 100 МГц), δ , м. ч.: 23,2, 24,4, 28,46, 28,52, 38,9, 39,1, 69,0, 79,3, 79,6, 154,8, 156,0.

Ди-трет-бутил-1-(1-метилциклобут-1-ил)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6d). Вихід 82 %. $C_{15}H_{28}N_2O_4$. $T_{пл}$ 117–118 °С (118–119 °С [10]). Спектри 1H ЯМР та ^{13}C ЯМР відповідають наведеним у літературі [10].

Ди-трет-бутил-1-(3-метилтетрагідрофуран-3-іл)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6e). Вихід 83 %. $C_{15}H_{28}N_2O_5$. $T_{пл}$ 129–131 °С. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6 , 400 МГц), δ , м. ч.: 1,35 (3H, с), 1,41 (9H, с), 1,42 (9H, с), 1,78–1,83 (1H, м), 2,16–2,31 (1H, м), 3,64 (1H, т, $J=9,0$ Гц), 3,72–3,81 (3H, м), 8,59 (1H, уш. с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6 , 100 МГц), δ , м. ч.: 23,0, 28,35, 28,41, 39,0, 66,6, 67,3, 77,7, 79,7, 80,35, 80,43, 154,7, 156,1.

Ди-трет-бутил-1-(2-метокси-трет-бутил)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6f). Вихід 65 %. $C_{15}H_{30}N_2O_5$. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6 , 400 МГц), δ , м. ч.: 1,23 (3H, с), 1,30 (3H, с), 1,39 (9H, с), 1,41 (9H, с), 3,26 (3H, с, OCH₃), 3,37 (1H, д, $J=9,1$ Гц, OCH₂), 3,58 (1H, д, $J=9,1$ Гц, OCH₂), 8,26 (1H, уш. с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6 , 100 МГц), δ , м. ч.: 24,0, 24,3, 28,41, 28,46, 59,1, 61,8, 77,9, 79,3, 79,8, 154,6, 156,0.

Ди-трет-бутил-1-(адамантил)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6g). Вихід 38 %. $C_{20}H_{34}N_2O_4$. Спектри 1H ЯМР та ^{13}C ЯМР відповідають наведеним у літературі [9].

Ди-трет-бутил-1-(1-метилциклопроп-1-іл)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6h). Вихід 20 %. $C_{14}H_{26}N_2O_4$. $T_{пл}$ 126–128 °С (126–127 °С [10]). Спектри 1H ЯМР та ^{13}C ЯМР відповідають наведеним у літературі [10].

Ди-трет-бутил-1-(3-трет-бутилбіцикло[1.1.1]пент-1-ил)гідразин-1,2-дикарбоксилат (6i). Вихід 15 %. $C_{19}H_{34}N_2O_4$. $T_{пл}$ 139–141 °С. Спектр 1H ЯМР (DMSO- d_6 , 400 МГц), δ , м. ч.: 0,85 (9H, с), 1,41 (9H, с), 1,42 (9H, с), 1,73 (6H, с), 8,52 (1H, уш. с, NH). Спектр ^{13}C ЯМР (DMSO- d_6 , 100 МГц), δ , м. ч.: 26,6, 28,46, 28,50, 28,9, 43,9, 49,2, 51,0, 79,4, 80,1, 154,4, 155,6.

Публікація містить результати досліджень, проведених за підтримки ТОВ “НВП “Єнамін” та Міністерства освіти і науки України (проект 19БФ037-03).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Aubé, J., Fehl, C., Liu, R., McLeod, M.C., Motiwala, H.F. Hofmann, Curtius, Schmidt, Lossen, and related reactions. *Comprehensive Organic Synthesis*. Knochel P., Molander G.A. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 598–635. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097742-3.00623-6>
2. Wei Y., Zhang H.-X., Zeng J.-L., Nie J., Ma J.-A. Organocatalytic asymmetric decarboxylative amination of β -keto acids: access to optically active α -amino ketones and 1,2-amino alcohols. *Org. Lett.* 2017. **19**, № 8. P. 2162–2165. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00797>

3. Pan Y., Kee C.W., Jiang Z., Ma T., Zhao Y., Yang Y., Xue H., Tan C.-H. Expanding the utility of Brønsted base catalysis: biomimetic enantioselective decarboxylative reactions. *Chem. Eur. J.* 2011. **17**, Iss. 30. P. 8363–8370. <https://doi.org/10.1002/chem.201100687>
4. Chen L., Chao C.S., Pan Y., Dong S., Teo Y.C., Wang J., Tan C.-H. Amphiphilic methyleneamino synthon through organic dye catalyzed-decarboxylative aminoalkylation. *Org. Biomol. Chem.* 2013. **11**, Iss. 35. P. 5922–5925. <https://doi.org/10.1039/c3ob41091a>
5. Zhang M.-J., Schroeder G.M., He Y.-H., Guan Z. Visible light-mediated decarboxylative amination of indoline-2-carboxylic acids catalyzed by Rose Bengal. *RSC Adv.* 2016. **6**, Iss. 99. P. 96693–96699. <https://doi.org/10.1039/C6RA17524D>
6. Miyake Y., Nakajima K., Nishibayashi Y. Visible light-mediated oxidative decarboxylation of arylacetic acids into benzyl radicals: addition to electron-deficient alkenes by using photoredox catalysts. *Chem. Commun.* 2013. **49**, Iss. 71. P. 7854–7856. <https://doi.org/10.1039/c3cc44438d>
7. Lang S.B., Cartwright K.C., Welter R.S., Locascio T.M., Tunge J.A. Photocatalytic aminodecarboxylation of carboxylic acids. *Eur. J. Org. Chem.* 2016. **20**. P. 3331–3334. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600620>
8. Saraiva M.F., Couri M.R.C., Le Hyaric M., de Almeida M. V. The Barton ester free-radical reaction: a brief review of applications. *Tetrahedron.* 2009. **65**. P. 3563–3572. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.01.103>
9. Yatham V.R., Bellotti P., König B. Decarboxylative hydrazination of unactivated carboxylic acids by cerium photocatalysis. *Chem. Commun.* 2019. **55**, Iss. 24. P. 3489–3492. <https://doi.org/10.1039/C9CC00492K>
10. Waser J., Gaspar B., Nambu H., Carreira E.M. Hydrazines and azides via the metal-catalyzed hydrohydrazination and hydroazidation of olefins. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128**, № 35. P. 11693–11712. <https://doi.org/10.1021/JA062355+>

Надійшло до редакції 16.03.2020

REFERENCES

1. Aubé, J., Fehel, C., Liu, R., McLeod, M. C. & Motiwala, H. F. (2015). Hofmann, Curtius, Schmidt, Lossen, and related reactions. In Knochel, P., Molander, G.A. (Eds.). *Comprehensive organic synthesis* (pp. 598-635). Amsterdam: Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097742-3.00623-6>
2. Wei, Y., Zhang, H.-X., Zeng, J.-L., Nie, J. & Ma J.-A. (2017). Organocatalytic asymmetric decarboxylative amination of β -keto acids: access to optically active α -amino ketones and 1,2-amino alcohols. *Org. Lett.*, 19, No. 8, pp. 2162-2165. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b00797>
3. Pan, Y., Kee, C.W., Jiang, Z., Ma, T., Zhao, Y., Yang, Y., Xue, H. & Tan, C.-H. (2011). Expanding the utility of Brønsted base catalysis: biomimetic enantioselective decarboxylative reactions. *Chem. Eur. J.*, 17, Iss. 30, pp. 8363-8370. <https://doi.org/10.1002/chem.201100687>
4. Chen, L., Chao, C.S., Pan, Y., Dong, S., Teo, Y.C., Wang, J. & Tan, C.-H. (2013). Amphiphilic methyleneamino synthon through organic dye catalyzed-decarboxylative aminoalkylation. *Org. Biomol. Chem.*, 11, Iss. 35, pp. 5922-5925. <https://doi.org/10.1039/c3ob41091a>
5. Zhang, M.-J., Schroeder, G. M., He, Y.-H. & Guan, Z. (2016). Visible light-mediated decarboxylative amination of indoline-2-carboxylic acids catalyzed by Rose Bengal. *RSC Adv.*, 6, Iss. 99, pp. 96693-96699. <https://doi.org/10.1039/C6RA17524D>
6. Miyake, Y., Nakajima, K. & Nishibayashi, Y. (2013). Visible light-mediated oxidative decarboxylation of arylacetic acids into benzyl radicals: addition to electron-deficient alkenes by using photoredox catalysts. *Chem. Commun.*, 49, Iss. 71, pp. 7854-7856. <https://doi.org/10.1039/c3cc44438d>
7. Lang, S. B., Cartwright, K. C., Welter, R. S., Locascio, T. M. & Tunge, J. A. (2016). Photocatalytic aminodecarboxylation of carboxylic acids. *Eur. J. Org. Chem.*, 20, pp. 3331-3334. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600620>
8. Saraiva, M. F., Couri, M. R. C., Le Hyaric, M. & de Almeida, M. V. (2009). The Barton ester free-radical reaction: a brief review of applications. *Tetrahedron*, 65, pp. 3563-3572. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.01.103>
9. Yatham, V. R., Bellotti, P. & König, B. (2019). Decarboxylative hydrazination of unactivated carboxylic acids by cerium photocatalysis. *Chem. Commun.*, 55, Iss. 24, pp. 3489-3492. <https://doi.org/10.1039/C9CC00492K>
10. Waser, J., Gaspar, B., Nambu, H. & Carreira, E. M. (2006). Hydrazines and azides via the metal-catalyzed hydrohydrazination and hydroazidation of olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, No. 35, pp. 11693-11712. <https://doi.org/10.1021/JA062355+>

Received 16.03.2020

S.O. Kokhan^{1,2}, A.V. Tymtsunik^{2,3},
V.S. Moskvina¹, O.O. Grygorenko^{1,2}

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv

² Enamine Ltd., Kyiv

³ NTU of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

E-mail: gregor@univ.kiev.ua

AN APPROACH TO THE SYNTHESIS OF α,α,α -TRISUBSTITUTED ALKYLHYDRAZINE DERIVATIVES FROM CARBOXYLIC ACIDS

A preparative approach to the synthesis of alkylhydrazine derivatives with tertiary alkyl substituent at the nitrogen atom is proposed. It is based on the formal hydrazino-decarboxylation reaction of the corresponding α,α,α -trisubstituted carboxylic acids. The developed procedure does not require the use of expensive or hardly available metal- or organocatalysts, as well as special equipment. The method is based on the radical photochemical decomposition of Barton esters (1-hydroxypyridine-2(1*H*)-thione esters, that can be easily synthesized from the carboxylic acids in two steps *via* the corresponding acyl chlorides) in the presence of di(*tert*-butyl) azodicarboxylate upon irradiation with a usual 500 W incandescent lamp. A plausible mechanism of this reaction includes the initial formation of tertiary alkyl and (2-pyridyl)thiyl radicals (as well as carbon dioxide) from the Barton ester. The tertiary alkyl radical then adds to the double N=N bond of azodicarboxylate to form the corresponding hydrazinyl radical, which then abstracts a hydrogen atom from some molecule present in the reaction mixture (typically, solvent) to give the target di-Boc-hydrazine. Hydrogen atom donor (that is, the solvent) has the key role for the successful outcome of this transformation. With too reactive hydrogen donors, the product of reductive decarboxylation is formed preferentially, whereas, with a hydrogen donors of low reactivity, the recombination of tertiary alkyl and (2-pyridyl)thiyl radicals becomes the major process. The best results are obtained, when the reaction is performed in chloroform. For most substrates (*i.e.* *tert*-butyl, 2,3-dimethylbut-2-yl, 1-methylcyclopent-1-yl, 1-methylcyclobut-1-yl, 3-methyltetrahydrofuran-3-yl, and 2-methoxy-*tert*-butyl derivatives), the corresponding protected hydrazines are obtained with high yield (63–87 %). When the corresponding tertiary radical intermediates have moderate or low stability (adamant-1-yl, 1-methylcycloprop-1-yl, and 3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl derivatives), the yields of the products are significantly diminished.

Keywords: *carboxylic acids, alkyl hydrazines, Barton esters, decarboxylation, photochemical transformations, radical reactions.*