

Olefindiazoniumsalze¹⁾

Kaspar Bott

Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG,
D-4370 Marl, Kreis Recklinghausen *)

Eingegangen am 24. Juli 1974

Die Umsetzung der *p*-Toluolsulfonylhydrazone **7** von α -Halogenaldehyden und α -Halogenketonen mit Lewis-Säuren wie Zinntetrachlorid, Aluminiumchlorid oder Antimonpentachlorid führt über eine Azoolefin-Zwischenstufe **8** zu Olefindiazoniumsalzen (z. B. **9**). Das 2,2-Dichloräthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (**6a**) geht auch aus der Reaktion des 2,2-Dichlorvinylisocyanats (**5**) mit dem entsprechenden Nitrosylsalz hervor. Mit Ausnahme der besonders resonanzstabilisierten Verbindungen **22** und **23** besitzen nur solche Alkendidiazoniumionen eine für die Isolierung ausreichende thermische Stabilität, die bei der Stickstoffabspaltung energiereiche Vinylkationen bilden. Exemplarisch für den stark elektrophilen Charakter der Olefindiazoniumsalze sind die mit Anisol und Methanol schrittweise durchgeführten Umwandlungen von **6a** in das 2-Chlor-2-(*p*-methoxyphenyl)äthylen-1-diazonium- und 2-Methoxy-2-(*p*-methoxyphenyl)äthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (**25** und **26**). Durch den Einfluß elektronenspendender Substituenten in der 2-Stellung eines Äthylen-diazoniumions läßt sich der Grad der $N \equiv N$ -Dreifachbindung so weit verringern, daß er dem des Diazoessigesters gleichkommt.

Olefindiazonium Salts¹⁾

The action of Lewis acids such as tin tetrachloride, aluminium chloride or antimony pentachloride on the *p*-toluenesulfonylhydrazones **7** of α -halogenated aldehydes and ketones leads via an azoolefin intermediate **8** to olefindiazonium salts (for example **9**). 2,2-Dichloroethylene-1-diazonium hexachloroantimonate (**6a**) can also be prepared from 2,2-dichlorovinyl isocyanate (**5**) and the corresponding nitrosonium salt. Alkenediazonium ions with lifetimes long enough to permit isolation require a high energy level in the vinyl cations which arise from the loss of nitrogen. Exceptions from this rule are given by the compounds **22** and **23** in which the β -substituents display a remarkable resonance with the diazonium group. The strongly electrophilic behaviour of olefindiazonium salts is demonstrated by the stepwise reaction of **6a** with anisole and methanol resulting in the formation of 2-chloro-2-(*p*-methoxyphenyl)ethylene-1-diazonium and 2-methoxy-2-(*p*-methoxyphenyl)ethylene-1-diazonium hexachloroantimonate (**25** and **26**), respectively. The influence of electron-releasing substituents in the 2-position of ethylenediazonium ions can change the nature of the $N \equiv N$ triple bond to such an extent, that it becomes comparable to that of ethyl diazoacetate.

Aromatische Diazoniumverbindungen haben seit ihrer Entdeckung durch *P. Griess* im Jahre 1858 ein beachtliches technisches und wissenschaftliches Interesse erlangt^{2,3)},

*) Neue Anschrift: D-6700 Ludwigshafen, Osloer Weg 33.

¹⁾ Die unter l. c.⁴⁻⁷⁾ und ¹²⁾ zitierten Arbeiten gelten als vorläufige Mitteilungen.

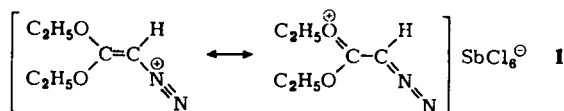
²⁾ *K. H. Saunders*, The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Application, Edward Arnold, London 1949.

³⁾ *H. Zollinger*, Diazo and Azo Chemistry, Interscience, New York 1961.

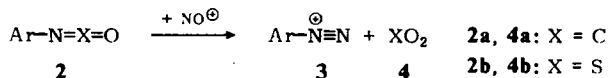
während ihre aliphatischen Analoga, die Olefindiazoniumsalze, bis vor kurzem synthetisch noch nicht erschlossen werden konnten⁴⁻⁷). Als wesentliche Gründe hierfür müssen die stark strukturabhängige thermische Stabilität von Olefindiazoniumionen und deren besondere Reaktionsfähigkeit gegenüber nucleophilen Agenzien angeführt werden.

A. Erläuterungen zur Synthese der Olefindiazoniumsalze

In dem früher beschriebenen 2,2-Diäthoxyäthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (**1**)⁸) liegt eine Substanz vor, die aufgrund einer zweiten mesomeren Grenzstruktur auch als „Oxoniumsalz“ des Diazoessigesters bezeichnet werden kann. Für die Entwicklung der vorliegenden Synthesen von Äthylendiazoniumverbindungen, die in der 2-Stellung keinen mesomeriefähigen Substituenten wie die Alkoxygruppe aufweisen, war eine Beobachtung maßgebend, der zufolge die Substanz **1** bei Raumtemperatur gegenüber Essigsäure resistent ist, aber mit Methanol stürmisch Stickstoff entbindet. Dieser Befund legt eine Anlagerung des Methanols an die aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoffdoppelbindung von **1** nahe, wobei ein sehr kurzlebiges Alkandiazoniumion resultiert.



Die als Modellreaktionen gewählten Umsetzungen von geeigneten Nitrosylsalzen mit Arylisocyanaten **2a** oder Arylsulfinylimiden **2b** sollten die Möglichkeit bieten, Diazoniumionen in Abwesenheit von Alkoholen oder Wasser zu erzeugen. Während sich die Sulfinylimide **2b** nahezu quantitativ in die entsprechenden aromatischen Diazoniumsalze **3** umwandeln ließen⁹), blieb bei Verwendung des Phenylisocyanats (**2a**, Ar = C₆H₅) die gewünschte Reaktion aus.



Unsere Vermutung, daß im Falle des Isocyanats das Nitrosylkation bevorzugt den Benzolkern angreift, wurde später durch Versuche von G. Olah et al.¹⁰) bestätigt. Danach reagieren Alkylisocyanate mit Nitrosylsalzen zu Alkandiazoniumionen, die anhand der Folgeprodukte identifiziert werden konnten.

⁴) *Chemische Werke Hüls AG* (Erf. K. Bott), DOS 2 042 986 (29. Aug. 1970) [C. A. **76**, 126 374 n (1972)].

⁵) K. Bott, *Angew. Chem.* **82**, 953 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 954 (1970).

⁶) K. Bott, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2227.

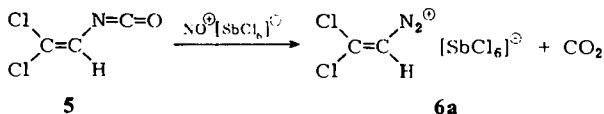
⁷) K. Bott, *Angew. Chem.* **83**, 895 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 821 (1971).

⁸) K. Bott, *Tetrahedron* **22**, 1251 (1966).

⁹) K. Bott, *Angew. Chem.* **77**, 132 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 148 (1965).

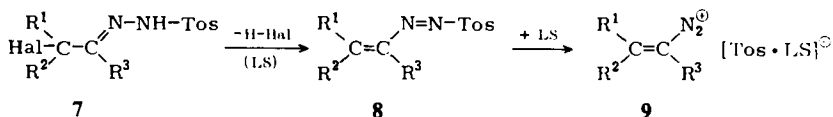
¹⁰) G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger und J. Lukas, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5328 (1966).

Die Übertragung des angegebenen Syntheseschemas auf die Herstellung von Olefindiazoniumionen gelang mit der Einwirkung von Nitrosyl-hexachloroantimonat auf das 2,2-Dichlorvinylisocyanat (5). Bei Verwendung von 1,2-Dichloräthan als Lösungsmittel fällt das 2,2-Dichloräthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (6a) analysenrein (Ausb. 40%) an. Es ist bemerkenswert, daß 6a trotz seines hohen Zersetzungspunktes (131°C) schon bei Raumtemperatur unter Stickstoffentwicklung zerfällt, wenn es in Nitrobenzol oder Sulfolan gelöst wird.



Die Verwendbarkeit anderer Vinylisocyanate für die Gewinnung von substituierten Äthylen-diazoniumsalzen bedarf noch der experimentellen Bestätigung. Vinylsulfinylimide, die ebenfalls als Ausgangssubstanzen in Betracht kommen, sind bis heute nicht bekannt geworden.

In der Umsetzung von Lewis-Säuren mit den *p*-Toluolsulfonylhydrazonen 7 von α -Halogenaldehyden oder α -Halogenketonen existiert eine einfache und ergiebige Synthese für Olefindiazoniumsalze (z. B. 9). Die Lewis-Säuren — als solche sind Antimonpentachlorid, Zinntetrachlorid und Aluminiumchlorid geeignet — üben dabei mehrere Funktionen aus. Sie katalysieren zunächst die Eliminierung des Halogenwasserstoffs aus den Sulphydrazonen 7. Auch die anschließende Ablösung des *p*-Toluolsulfinat-Restes aus der Azosulfon-Zwischenstufe 8 ist nicht ohne die Mitwirkung der Lewis-Säuren möglich. Schließlich sind sie zum Aufbau des komplexen Anions erforderlich. Die Hydrazone 7 können anstelle des Halogens auch eine Alkoxy- oder eine Acyloxygruppe besitzen, falls deren Abspaltung durch die geminalen Substituenten R¹ und R² begünstigt wird.



LS = Lewis-Säure

Hal = F, Cl, Br

Tos = *p*-CH₃-C₆H₄-SO₂

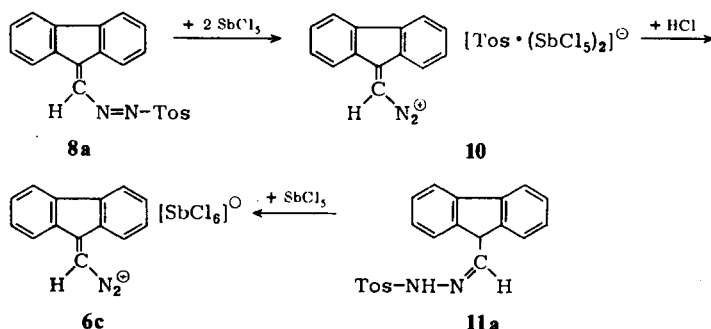
Die Geschwindigkeiten für die Bildung von 9 gehen mit der bei *Friedel-Crafts*-Reaktionen gültigen Reihenfolge der Lewis-Säurestärke parallel¹¹⁾, d. h. Aluminiumchlorid ist wirksamer als Antimonpentachlorid und letzteres aktiver als Zinntetrachlorid. Bisweilen ist die Halogenwasserstoffeliminierung als erster Teilschritt ein Engpaß für die Gesamtreaktion, wenn man verhältnismäßig schwache Lewis-Säuren wie SnCl₄ verwendet. In solchen Fällen ist es vorteilhaft, zunächst das Sulfonylazolefin 8 mit Hilfe einer geeigneten Base zu erzeugen¹²⁾ (Abschn. B).

Als Lewis-Säure findet das Antimonpentachlorid eine bevorzugte Anwendung, weil dann die gut kristallisierenden Diazonium-hexachloroantimonate 6 resultieren.

¹¹⁾ K. Bodendorf und H. Böhme, Liebigs Ann. Chem. **516**, 1 (1935).

¹²⁾ K. Bott, Synthesis **1973**, 161.

Daher geht auch das aus dem Azofulven **8a** und zwei Molekülen SbCl_5 gebildete **10** bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff fast quantitativ in das 2,2-(2,2'-Biphenylylen)-äthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (**6c**) über.



Weiterhin entsteht **6c** direkt bei der Reaktion des 9-Fluorencarbaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazons (**11a**) mit Antimonpentachlorid, das hier zusätzlich als Oxidationsmittel fungiert.

Das aus einer Lösung von 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-tosylhydrazon (**7**, $\text{R}^1 = \text{Hal} = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{tert-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}^3 = \text{H}$) und Zinntetrachlorid in Dichlormethan bei mehrtägigem Stehenlassen auskristallisierende 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazonium-(tetrachloro-toluolsulfonato-stannat) (**9b**) enthält offensichtlich ein Anion, das gegenüber Chlorwasserstoff resistent ist.

B. *p*-Toluolsulfonylazoolefine

Die bei der Synthese von **9** als kurzlebige Zwischenstufen auftretenden Azoolefine **8** lassen sich in reiner Form gewinnen, wenn sie bestimmte strukturelle Voraussetzungen erfüllen. Gemäß den ersten drei Beispielen in Tab. 1 führt die Umsetzung von Toluolsulfonylhydrazid mit Halogenacetaldehyden oder Halogenacetonen, die als weitere α -Substituenten Arylgruppen oder einen Vinylrest tragen, zu den Azosulfonen **8a–c**.

Tab. 1. Herstellung der (*p*-Toluolsulfonylazo)äthylene
 $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N=N-CR}^3\text{=CR}^1\text{R}^2$ **8a–g**

Ausgangssubstanzen	8	R^1	R^2	R^3	Ausb. (%)	Zers.-P. (°C)
9-Brom-9-fluorencarbaldehyd + Tosylhydrazid	8a	2,2'-Biphenylylen		H	84	125–126
11a + Br_2 /Pyridin					87	
9-Acetyl-9-bromfluoren + Tosylhydrazid	8b	2,2'-Biphenylylen		CH_3	77	140–141
11b + J_2 /Pyridin					89	
Perchlorvinylacetaldehyd + Tosylhydrazid	8c	$\text{CCl}_2=\text{CCl}-$	Cl	H	—	88
7 (Hal=Br) + NaOH	8d	Br	Br	H	83	90–91
7 (Hal=Cl) + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8e	Cl	Cl	CH_3	69	108–109
7 (Hal=Cl) + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8f	<i>tert</i> - C_4H_9	Cl	H	69	70
7 (Hal=Br) + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	8g	<i>tert</i> - C_4H_9	Br	H	67	72–74

Die genannten Substituenten beschleunigen offensichtlich die Weiterreaktion der Sulphydrazone **7** zu **8** sehr stark, weil dieser Vorgang mit einem Gewinn an Resonanzenergie verbunden ist. Die Azofulvene **8a** und **8b** lassen sich auch durch Oxidation der halogenfreien Sulfonylhydrazone **11a** und **11b** des 9-Formyl- bzw. 9-Acetylfluorens mit Brom oder Jod in Pyridin herstellen.

Kurz nach unserer ersten Mitteilung⁵⁾ ist über die Darstellung und thermische Zersetzung weiterer arylsubstituierter Toluolsulfonylazoäthylene berichtet worden^{13,14)}.

Toluolsulfonylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, die in der 2-Stellung nur Halogen oder außer Halogen noch *tert*-Alkylgruppen enthalten, benötigen für die Abspaltung des Halogenwasserstoffs eine Base (z. B. Triäthylamin oder verd. Natronlauge). Von den auf diese Weise synthetisierten Azoverbindungen **8d** – **g** sind die letzten zwei Glieder bei Raumtemperatur nur einige Stunden lagerbeständig.

Der Übergang **7** → **8** entspricht im Prinzip der *Chattaway*-Reaktion¹⁵⁾. Weitere Varianten dieses Reaktionsschemas können in einem Folgeschritt auch Acetylene liefern^{16,17)}.

C. Diazoniumsalze aus Aldehyd-sulphydrazonen

In Tab. 2 sind die β -substituierten Äthylendiazoniumverbindungen, die mit der Toluolsulfonylhydrazon-Methode gewonnen wurden, nach der Reihenfolge ihrer Zersetzungstemperaturen zusammengestellt. Man erkennt deutlich den stabilisierenden Effekt des Chlors in der 2-Stellung der olefinischen Doppelbindung. Ersetzt man in dem obersten Glied **6a** die beiden Halogenatome schrittweise durch Wasserstoff,

Tab. 2. β -Substituierte Äthylendiazonium-hexachloroantimonate $R^1R^2C=CH-\overset{\oplus}{N}_2[SbCl_6]^\ominus$
6a – **g** und Toluolsulfinato-tetrachlorostannate $R^1R^2C=CH-\overset{\oplus}{N}_2[Tos \cdot SnCl_4]^\ominus$ **9a** – **c**

	R ¹	R ²	Zersetzungs-P. (°C)	Farbe
6a	Cl	Cl	131 – 132	farblos
9a^{a)}	CCl ₂ = CCl –	Cl	112 ^{b)}	gelb
6b^{a)}	Cl	H	97 – 98	farblos
6c	2,2'-Biphenylylen		95	grün-braun
6d^{a)}	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	Cl	86 – 87	farblos
9b^{a)}	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	Cl	78 – 80	farblos
6e	Br	Br	58	hellgelb
9c^{a,c)}	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	Br	58	farblos ^{d)}
6f^{a,c)}	1-Adamantyl	Br	50 – 52	hellgelb
6g^{a)}	C ₂ H ₅	Cl	e)	—

a) Die Stereochemie der Substituenten an der C=C-Doppelbindung ist unbekannt.

b) Dagegen zersetzt sich das Cl₂C = CCl – CCl – CH – N₂[⊕][(SbCl₆)₂ · Tos][⊖] schon bei 90°C.

c) Wegen der geringen Lagerstabilität der Substanz wurde keine Elementaranalyse ausgeführt.

d) Beim Erwärmen auf Raumtemp. tritt sofort Gelbfärbung ein.

e) Die Verbindung konnte nur in Form einer bei Raumtemp. beständigen Lösung (Dichlormethan) erhalten werden.

13) G. Rosini und R. Ranza, J. Org. Chem. **36**, 1915 (1971).

14) G. Rosini und S. Cacchi, J. Org. Chem. **37**, 1856 (1972).

15) F. D. Chattaway und R. Bennett, J. Chem. Soc. **1927**, 2850.

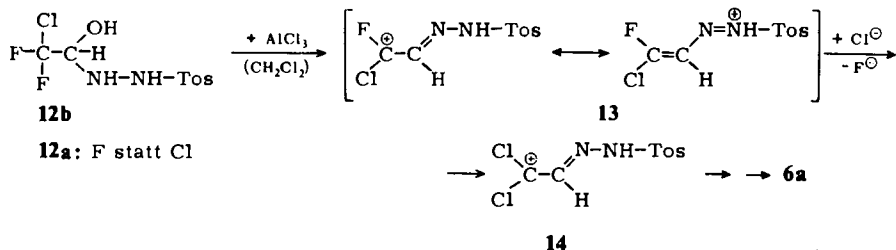
16) A. Eschenmoser, D. Felix und G. Ohloff, Helv. Chim. Acta **50**, 708 (1967).

17) P. Wieland, Helv. Chim. Acta **53**, 171 (1970).

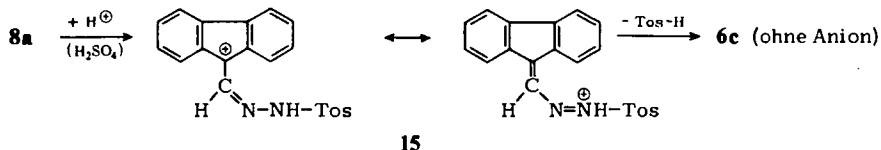
durch den *tert*-Butyl- bzw. 1-Adamantyl-Rest oder durch Brom, so ist damit immer eine Abnahme der thermischen Stabilität des resultierenden Diazoniumsalzes verbunden. Bei der analogen Einführung von Arylsubstituenten (Beispiel **6c**) oder der Trichlorvinylgruppe (Beispiel **9a**) ist der Effekt der Stabilitätsminderung nicht so stark ausgeprägt.

Möglicherweise ergibt sich aus Tab. 2 eine Erklärung für den Befund, daß unter den üblichen Synthesebedingungen aus den Sulphydrazonen folgender Aldehyde keine Olefindiazoniumsalze zugänglich waren: 2-Chlorisobutyraldehyd, 1-Chlor-1-cyclohexancarbaldehyd, Chlor-(3,5,7-trimethyl-1-adamantyl)acetaldehyd und 2-Brom-3,3-dimethylbutyraldehyd. Weiterhin verliefen alle Versuche zur Herstellung des unsubstituierten Äthylendiazoniumions erfolglos.

In diesem Zusammenhang beansprucht die Frage nach dem Einfluß von β -ständigem Fluor auf die Haftfestigkeit des Diazoniumstickstoffs ein besonderes Interesse. Während die Einwirkung von Antimonpentachlorid, Antimonpentafluorid oder Aluminiumchlorid auf das Trifluoracetaldehyd-tosylhydrazon (**12a**) (als Hydrat) ohne Resultat blieb, erhielt man aus dem entsprechenden Hydrazon **12b** des Chlor-difluoracetaldehyds und Aluminiumchlorid in Dichlormethan eine Lösung des 2,2-Dichloräthylendiazoniumions. Letzteres ließ sich mit einem leicht löslichen Isopentadecylammonium-hexachloroantimonat als **6a** ausfällen. Der für die Entstehung von



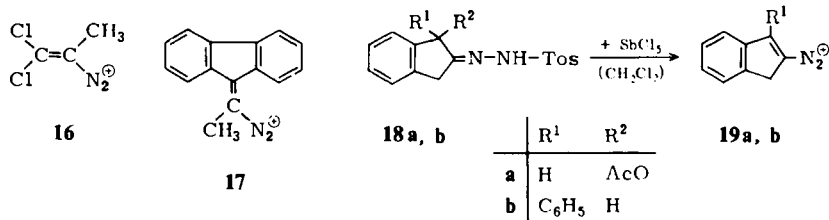
6a erforderliche Austausch des Fluors gegen Chlor findet wahrscheinlich auf der Stufe des resonanzstabilisierten Kations **13** statt. Das den kurzlebigen Kationen **13** und **14** entsprechende Protonierungsprodukt **15** des 1,1-(2,2'-Biphenylen)-2-(toluolsulfonylazo)äthylens (**8a**) kann in Schwefelsäure direkt beobachtet werden, weil der Übergang des dunkelroten **15** in das oliv-grüne Diazoniumion von **6c** und **10** auch bei Raumtemperatur erst nach einigen Minuten abgeschlossen ist.



D. Diazoniumsalze aus Keton-sulphydrazonen

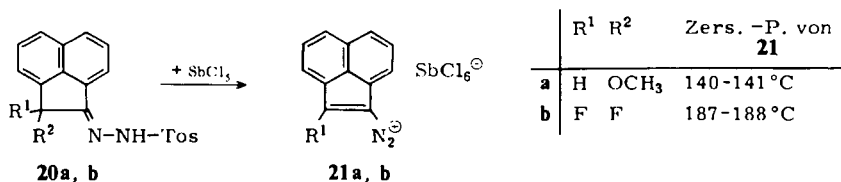
Die thermische Beständigkeit eines Olefindiazoniumions sollte in erster Linie den Energieinhalt des Vinylkations widerspiegeln, das beim Abspalten des Stickstoffs entsteht. Diese Erwartung setzt voraus, daß für das betreffende Diazoniumion keine weitere Zerfallsmöglichkeit mit einer kleineren Aktivierungsschwelle existiert.

Substituiert man in den als Beispiel gewählten Substanzen **6a** und **6c** den α -Wasserstoff durch einen Methylrest, so gelangt man zu den vom 1-Propen-2-diazoniumion abgeleiteten Verbindungen **16** und **17** (jeweils ohne Anion), von denen die Salze des 1,1-Dichlor-1-propen-2-diazoniumions (**16**) nur unterhalb von -20°C isoliert und charakterisiert werden können. Letztere erleiden sowohl in fester Form als auch in Lösung beim Erwärmen auf -10 bis 0°C eine unter Stickstoffentwicklung ablaufende Zersetzung. Dagegen erbrachte die Umsetzung des 1,1-(2,2'-Biphenylyl)-2-(*p*-toluolsulfonylazo)-1-propens (**8b**) mit Antimonpentachlorid bei -20°C keinen Hinweis, daß **17** unter diesen Bedingungen auch nur wenige Minuten existenzfähig ist.



Wie die Solvolysen von cyclischen Vinyl-trifluormethansulfonaten gezeigt haben¹⁸⁾, sind Vinylkationen mit nichtlinearen σ -Bindungen energiereicher als solche mit linearen. Nach unseren Untersuchungen¹⁹⁾ reicht aber das höhere Energieniveau des 1-Cyclopentyl- und 1-Cyclohexenyl-Kations nicht aus, um Cyclopenten- oder Cyclohexen-diazoniumsalze zu Verbindungen werden zu lassen, die bei 0°C noch beständig sind. In dem Inden-2-diazoniumion **19a** sowie in seinem 3-Phenylderivat **19b** ist der fünfgliedrige Ring durch den Einbau von vier sp^2 -Zentren so starr geworden, daß **19a** und **19b** bei Raumtemperatur keine Tendenz zur Stickstoffabspaltung zeigen.

Die Indendiazoniumionen **19**, die man wie angegeben in Methylenechlorid erzeugte, konnten bisher nicht als reine Salze mit definiertem Anion gewonnen werden. Die IR-Spektren der vorliegenden Lösungen und der daraus isolierten Kristallpulver zeigen jedoch die charakteristische Absorption für die NN-Dreifachschwingung. Außerdem beweist die Lage der Absorptionsbanden ($\tilde{\nu} = 2170 \cdot 2190 \text{ cm}^{-1}$) das Vorliegen von cyclischen Olefindiazoniumionen.



Aus der Reaktion der Hydrazone **20a** und **20b** mit Antimonpentachlorid gehen die Acenaphthylen-1-diazonium-hexachloroantimonate **21a, b** mit einem Arylsubstituenten am Diazoniumkohlenstoff hervor. Die besondere Stabilität von **21a**, die bei dessen Derivat **21b** durch den Einfluß des Fluors in der 2-Stellung beträchtlich

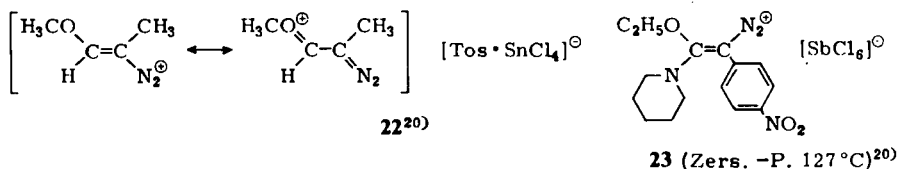
¹⁸⁾ W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1513 (1971).

¹⁹⁾ Ingenieurarbeit, H. Klingelhöfer, Fachhochschule Münster 1972.

gesteigert wird, hat geometrische Gründe: In einem Acenaphthylen-1-diazonium-Ion könnte der aromatische Rest nur dann eine stabilisierende Wirkung auf das nach der Stickstoffeliminierung verbleibende Vinylkation ausüben, wenn er sich senkrecht zur Ebene der σ -Bindungen orientieren würde, die von den olefinischen Kohlenstoffatomen gebildet werden. Ein solcher Vorgang ist wegen der „Verschmelzung“ des fünfgliedrigen Ringes mit dem Naphthalinkern gänzlich ausgeschlossen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß beim Acenaphthylen der Typ des aromatischen Diazoniumsalzes bis heute unbekannt geblieben ist.

Weiterhin läßt sich die Beständigkeit von Äthylendiazoniumverbindungen mit einer Alkyl- oder Arylgruppe in der α -Stellung dadurch erhöhen, daß man Substituenten einführt, die mit dem Diazoniumstickstoff in Resonanz treten können. So besitzt das aus 1,1-Dimethoxyacetone-tosylhydrazon und Zinntetrachlorid zugängliche 1-Methoxy-1-propen-2-diazoniumsalz **22** einen Zers.-Punkt von 95°C.

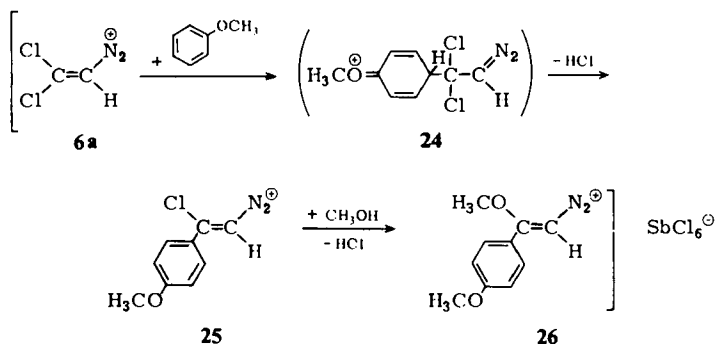


In dem früher synthetisierten 2-Äthoxy-1-(*p*-nitrophenyl)-2-piperidino-1-äthylendiazonium-hexachloroantimonat (**23**)⁸⁾ ist der Energieinhalt durch die Mesomerie so stark herabgesetzt, daß der die Stickstoffabspaltung begünstigende Einfluß der Phenylgruppe vollständig überspielt wird.

E. Reaktionen der Olefindiazoniumsalze

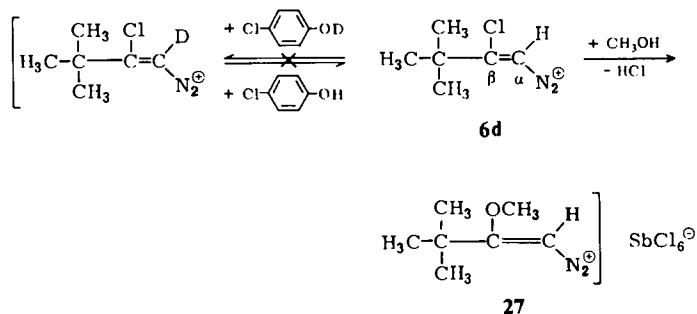
Im Gegensatz zu den aromatischen Diazoniumionen sind die Olefindiazoniumionen nur mit Anionen sehr starker Säuren existenzfähig. Infolgedessen reagieren sie bereits unterhalb Raumtemperatur spontan mit Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren und anderen Carbonylverbindungen. Der Angriff der nucleophilen Agenzien erfolgt erwartungsgemäß am β -Kohlenstoffatom der Äthylendiazonium-Gruppierung, wie die beiden folgenden Substitutionsreaktionen demonstrieren. Das besonders elektrophile **6a** vermag schon bei 0–20°C in die *p*-Stellung des Anisols einzutreten. Dabei wird unter Chlorwasserstoffeliminierung das 2-Chlor-2-(*p*-methoxyphenyl)-1-äthylendiazoniumsalz **25** gebildet. Während überschüssiges Anisol auf **25** ohne Einwirkung bleibt, kann das stärker basische Methanol auch das zweite Chlor substituieren. Die Ausbeuten für die zwei Synthesestufen betragen 61 und 56%. Sie beziehen sich auf die in analysenreiner und isomerenfreier Form isolierten Hexachloroantimonate **25** und **26**. Man muß für den Verlauf des Halogenaustausches jeweils eine Zwischenstufe postulieren, die im Falle der Anlagerung von Anisol an **6a** die Struktur **24** besitzt. Obwohl das Addukt-Ion **24** eine starke Protonsäure und eine säureempfindliche Diazoalkangruppe in einem Molekül vereint, kommt es in einem Folgeschritt nicht zu der üblichen Entbindung von Stickstoff.

²⁰⁾ Die stereochemische Zuordnung in der Formel ist nicht bewiesen.



Die Umsetzung von **25** zu **26** erfordert die zwei- bis dreifache Molmenge Methanol, weil vermutlich ein Teil des Alkohols durch den frei werdenden Chlorwasserstoff „gebunden“ wird. Eine Zugabe von weiterem Methanol hat schließlich die Zersetzung der Verbindung **26** im Gefolge.

Bei dem 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazoniumsalz **6d** ist die Addition eines Nucleophils in der 2-Stellung wegen der großen Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppe sehr erschwert. Daher sind weder Anisol noch Phenol in der Lage, unter den oben genannten Bedingungen den Halogenaustausch zu vollziehen. Doch kann man die mit Methanol rasch ablaufende Umwandlung von **6d** in das 2-Methoxy-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazonium-hexachloroantimonat (**27**) spektroskopisch sicherstellen, weil mit dieser Reaktion eine charakteristische Verschiebung der Diazovalenzschwingungsbande nach längeren Wellen verbunden ist (Abschn. F).



Die starke Abschirmung des β -Kohlenstoffatoms in **6d** bietet die Möglichkeit zu prüfen, ob die Acidität des α -Wasserstoffs ausreicht, um in Gegenwart von *p*-Chlorphenol ein Säure-Basengleichgewicht einzustellen. Setzt man **6d** einem dreifachen Molüberschuß von *O*-deutertem *p*-Chlorphenol in Äthylenchlorid bei Raumtemperatur aus, so beträgt auch nach drei Stunden das Intensitätsverhältnis der beiden Protonenarten $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{N}_2^{\oplus}]$ immer noch 9:1.

Im Lichte der vorstehenden Untersuchungen bedarf die von einigen Autoren^{21,22)} gemachte Annahme, daß 1-Diazoolefine durch Deprotonierung von Olefindiazoniumverbindungen

21) M. S. Newman und A. O. M. Okorodudu, J. Org. Chem. **34**, 1220 (1969).

22) G. Szeimies, Chem. Ber. **106**, 3695 (1973).

gebildet werden können, einer weiteren experimentellen Absicherung. Dagegen erscheint der Zerfall von Olefindiazoniumionen in energiearme Vinylkationen auch dann plausibel, wenn Lösungsmittel wie Methanol²³⁾ oder Essigsäure²⁴⁾ anwesend sind.

F. Diazo-Valenzschwingungsspektren

Am Beispiel der Salze **1**, **22** und **23** wurde bereits erläutert, daß elektronenliefernde Substituenten am C-2 eines Äthylendiazoniumions die positive Ladung übernehmen und somit den Grad der NN-Dreifachbindung herabsetzen können. Mit zunehmendem Anteil dieser Grenzform sollte sich auch die Frequenz der betreffenden Diazo-Valenzschwingung verringern. Erwartungsgemäß besitzen das 2-Chloräthylendiazoniumsalz **6b** und die Glieder **6a** bis **9c** (Tabelle 3) mit Halogen oder *tert*-Alkylresten

Tab. 3. Frequenzen der NN-Valenzschwingung von Olefindiazoniumsalzen

	6b	6a	6d	6e	6f	9c	9a	6c	27	22	25	26	1	23
$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})$	2260	2240					2220	2210	2205	2200		2190	2180	2110
	a)	b)	a)	b)	a)	a)	a)	c)	a)	a)	c)	c)	d)	d)

a) Fest in Nujol. b) In 1,2-Dichloräthan. c) In Nitrobenzol. d) KBr-Preßling.

in der 2-Stellung die kurzwelligsten Diazo-Absorptionsbanden. Dann folgen die Substanzen **9a** und **6c**, in denen eine Trichlorvinylgruppe oder Phenylgruppen an der Mesomerie mit dem Diazoniumstickstoff beteiligt sind. Die Anwesenheit von *p*-Methoxyphenyl- und Alkoxy-Gruppen führt bei den Diazoniumverbindungen **27**, **22**, **25**, **26** und **1** zu einer noch ausgeprägteren Verschiebung der NN-Schwingungsfrequenzen. Das Endglied **23** ist aufgrund seines besonders langwelligen Absorptionsmaximums bereits mit dem Diazoessigester ($\tilde{\nu}_{\text{NN}} = 2105 \text{ cm}^{-1}$) vergleichbar, während das Benzoldiazonium-tetrafluoroborat als Vertreter der aromatischen Diazoniumsalze mit seiner entsprechenden Schwingungsbande bei 2280 cm^{-1} ²⁵⁾ etwas oberhalb von **6b** in Tab. 3 eingeordnet werden müßte. In der aromatischen Reihe ist der Einfluß der Kernsubstituenten auf die Lage der NN-Absorptionsbanden schon früher untersucht worden²⁵⁾.

Den Herren Dr. E. Kunkel, Dr. P.-J. Frenzel, Dr. F. Salzer, G. Peitscher, D. Sauerbier und G. Zurhausen bin ich für die Ausführung der Analysen zu Dank verpflichtet.

23) W. Kirmse und A. Engelmann, Chem. Ber. **106**, 3086 (1973).

24) W. M. Jones und F. W. Miller, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1960 (1967).

25) K. B. Whetsel, G. F. Hawkins und F. E. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3360 (1956).

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian A-60 (innerer Standard TMS). IR-Spektren: Gitterspektrograph M 457 von Perkin-Elmer. Die Isolierung der Diazoniumsalze erfolgte in einer Glasfritte unter trockenem Stickstoff. Für *p*-Toluolsulfonylhydrazid wird die Abkürzung TSH benutzt.

p-Toluolsulfonylhydrazone

2,2-Dichloracetaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon: Eine Suspension von 8.2 g TSH in 70 ml Propionsäure wird nach Zugabe von 5.0 g dest. Dichloracetaldehyd 15 min bei 15°C gerührt. Nach 3stdg. Stehenlassen bei 0°C saugt man das Produkt ab und trocknet i. Vak. (40°C); Ausb. 7.6 g (61%), Schmp. 123°C (Zers.), farblose Kristalle.

$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2S$ (281.1) Ber. C 38.45 H 3.58 N 9.96 O 11.38
Gef. C 39.05 H 3.55 N 9.94 O 11.58

Trichloracetaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon: Man löst 4.0 g TSH und 3.8 g Chloralhydrat jeweils in 30 ml Propionsäure und läßt die vereinigten Lösungen 2 h bei 5°C stehen. Das ausgefallene „Hydrazon-hydrat“ wird nach dem Abfiltrieren i. Vak. (40°C) getrocknet; 6.3 g (Ausb. 88%, bez. auf TSH), Schmp. 85–86°C (Zers.), farblose Kristalle.

$C_9H_{11}Cl_3N_2O_3S$ (333.6) Ber. C 32.40 H 3.32 Cl 31.88 N 8.39 O 14.39
Gef. C 32.41 H 3.25 Cl 31.78 N 8.39 O 14.51

2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon: Der 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd wurde durch Einwirkung von gasf. Chlor auf 3,3-Dimethylbutyraldehyd (10.0 g) in 90proz. Schwefelsäure (100 ml) bei 5°C hergestellt. Das ausgefallene Produkt filtrierte man ab und reinigte es durch Sublimation i. Vak. (Badtemp. 30–40°C); Ausb. 8.9 g „Dichloraldehyd“ (53%), Schmp. 157–160°C, farblose Kristalle.

In 80 ml Propionsäure werden zunächst 10.6 g „Dichloraldehyd“ und dann 10.6 g TSH gelöst. Man setzt 100 ml Cyclohexan zu, rührt weitere 5 min und läßt 5 h bei 5°C kristallisieren. Das abfiltrierte Hydrazon wird i. Vak. (40°C) getrocknet: Ausb. 14.6 g (76%, bez. auf TSH), Schmp. 92°C (Zers.).

$C_{13}H_{18}Cl_2N_2O_2S$ (337.2) Ber. C 46.30 H 5.38 N 8.30 Gef. C 46.91 H 5.39 N 8.25

2,2-Dichlorbutyraldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon: Eine Lösung von 4.0 g 2,2-Dichlorbutyraldehyd in 40 ml Propionsäure wird nach Zugabe von 5.3 g TSH 1 h bei 0°C gerührt. Man setzt 40 ml Pentan zu und filtriert nach 30 min Stehen (0°C) ab. Trocknen i. Vak. (20°C) ergibt 5.2 g farbloses Produkt (Ausb. 59%), Schmp. 72–73°C (Zers.).

$C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2S$ (309.2) Ber. C 42.73 H 4.56 N 9.06 Gef. C 43.75 H 4.68 N 9.07

Tribromacetaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon: In einer Mischung von 45 ml Propionsäure und 15 ml Cyclohexan werden nacheinander 8.4 g Bromal und 5.6 g TSH gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Cyclohexan läßt man 20 h bei 5°C stehen. Es werden 9.5 g Hydrazon (Ausb. 70%), Schmp. 102–103°C (Zers.), isoliert.

$C_9H_9Br_3N_2O_2S$ (449.0) Ber. C 24.08 H 2.02 N 6.24 O 7.13
Gef. C 24.06 H 1.99 N 6.23 O 7.38

2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutyraldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon: Als 2,2-Dibrom-3,3-dimethylbutyraldehyd wurde ein Rohprodukt (Schmp. 171–173°C) benutzt, das durch Umsetzung von 3,3-Dimethylbutyraldehyd mit der vierfachen Gewichtsmenge Brom in Dichlormethan (Reakt.-Temp. 15–20°C) gewonnen wurde.

Man rührt eine Mischung von 60 ml Propionsäure, 10,0 g „Dibromaldehyd“ und 7,2 g TSH 15 min bei 20°C. Zugabe von 80 ml Cyclohexan und 3 h Kristallisationszeit (bei 0°C) liefern 7,6 g Aldehydhydrazon (Ausb. 46%), Schmp. 86–87°C (Zers.).

$C_{13}H_{18}Br_2N_2O_2S$ (426.2) Ber. C 36.64 H 4.26 N 6.57 Gef. C 37.71 H 4.41 N 6.78

2-(1-Adamantyl)-2,2-dibromacetaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon: Man läßt 1,40 g TSH mit 2,5 g 2-(1-Adamantyl)-2,2-dibromacetaldehyd (Rohprodukt, Schmp. 91–95°C), der analog dem vorhergehenden Beispiel aus (1-Adamantyl)acetaldehyd²⁶⁾ und der 2,5fachen Gewichtsmenge Brom synthetisiert wurde, in einer Mischung von 20 ml Propionsäure und 10 ml Cyclohexan 10 min bei 20°C und 3 h bei 0°C reagieren. Nach dem Absaugen des ausgefallenen TSH-hydrobromids setzt man 30 ml Cyclohexan zu und läßt 2 d bei 0°C kristallisieren: Es fallen 1,51 g farbloses Hydrazon (Ausb. 40%), Schmp. 106°C (Zers.), an.

$C_{19}H_{24}Br_2N_2O_2S$ (504.3) Ber. C 45.25 H 4.80 N 5.55 Gef. C 45.13 H 4.85 N 5.52

1,1,1-Trichloraceton-p-toluolsulfonylhydrazon: Eine Mischung aus 2,00 g Trichloraceton, 2,30 g TSH und 10 ml Propionsäure wird 35 min bei 20°C gerührt. Nach Zugabe von 10 ml Cyclohexan läßt man 15 h bei 0°C stehen. Das abfiltrierte Produkt wird bei 20°C i. Vak. getrocknet: Ausb. 3,04 g (75%), Schmp. 136–137°C (Zers.).

$C_{10}H_{11}Cl_3N_2O_2S$ (329.6) Ber. C 36.44 H 3.36 Cl 32.27 N 8.50
Gef. C 36.88 H 3.49 Cl 32.06 N 8.57

1,1-Dimethoxyaceton-p-toluolsulfonylhydrazon: In einer Mischung aus 10 ml Methanol und 10 ml Wasser werden bei 20°C nacheinander 0,50 g Na-Acetat, 2,00 g 1,1-Dimethoxyaceton und 3,15 g TSH gelöst. Nach 2 h Rührzeit filtriert man das Hydrazon ab; Ausb. 3,91 g (81%), farblose Kristalle, Schmp. 110°C (Zers.).

$C_{12}H_{18}N_2O_4S$ (286.3) Ber. C 50.34 H 6.34 N 9.78 O 22.35
Gef. C 50.42 H 6.50 N 9.67 O 22.29

Die für die Herstellung der *Hydrazone 12a* und *12b* benötigten Aldehyde wurden durch Lithiumalanat-Reduktion von Trifluoressigsäure-äthylester bzw. von Chlordifluoressigsäure-methylester (bei –70°C) in Form ihrer Hydrate gewonnen und anschließend in Propionsäure mit TSH bei 20°C umgesetzt.

Trifluoracetaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon-hydrat (12a): Farblose Kristalle, Schmp. 130°C (Zers.).

$C_9H_{11}F_3N_2O_3S$ (284.2) Ber. C 38.03 H 3.90 N 9.85 Gef. C 37.83 H 3.87 N 10.07

Chlordifluoracetaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon-hydrat (12b): Farblose Kristalle, Schmp. 118–119°C (Zers.).

$C_9H_{11}ClF_2N_2O_3S$ (300.7) Ber. C 35.95 H 3.69 Cl 11.79 N 9.31
Gef. C 35.88 H 3.61 Cl 11.91 N 9.36

Alle folgenden *Sulphydrazone* wurden in Propionsäure bei Raumtemp. dargestellt, ohne daß man besondere Maßnahmen traf.

9-Fluorencarbaldehyd-p-toluolsulfonylhydrazon (11a): Farblose Nadeln (Ausb. 94%), Schmp. 171°C (aus Äthanol).

$C_{21}H_{18}N_2O_2S$ (362.4) Ber. C 69.59 H 5.00 N 7.73 O 8.83
Gef. C 69.52 H 4.87 N 7.66 O 9.06

²⁶⁾ K. Bott, Liebigs Ann. Chem. 766, 51 (1972).

9-Acetylfluoren-p-toluolsulfonylhydrazon (11b): Farblose Kristalle (Ausb. 89%), Schmp. 210–211°C (Zers.).

$C_{22}H_{20}N_2O_2S$ (376.4) Ber. C 70.19 H 5.35 N 7.44 O 8.50
Gef. C 70.58 H 5.33 N 7.38 O 8.73

1-Acetoxy-2-indanon-p-toluolsulfonylhydrazon (18a): Farblose Kristalle (Ausb. 84%, mit dest. Acetoxy-indanon nach Lit.²⁷⁾), Schmp. 109–111°C (Zers.).

$C_{18}H_{18}N_2O_4S$ (358.4) Ber. C 60.32 H 5.06 N 7.81 Gef. C 60.68 H 5.21 N 7.95

1-Phenyl-2-indanon-p-toluolsulfonylhydrazon (18b): Farblose Kristalle (Ausb. 93%, mit dest. Phenyl-indanon nach Lit.²⁸⁾), Schmp. 156°C (aus Methanol).

$C_{22}H_{20}N_2O_2S$ (376.4) Ber. C 70.19 H 5.35 N 7.44 Gef. C 70.13 H 5.41 N 7.43

2-Methoxyacenaphthenon-p-toluolsulfonylhydrazon (20a): Blaßgelbe Kristalle (Ausb. 72%; bez. auf α -Diazoacenaphthenon, das zunächst in 5proz. methanolischer Schwefelsäure bei 20°C zu α -Methoxyacenaphthenon umgesetzt wurde), Schmp. 187–188°C (aus Äthanol).

$C_{20}H_{18}N_2O_3S$ (366.4) Ber. C 65.56 H 4.95 N 7.64 Gef. C 65.52 H 4.83 N 7.64

2,2-Difluoracenaphthenon-p-toluolsulfonylhydrazon (20b): Zur Herstellung des „Difluor-ketons“ erhitzte man das α,α -Dichloracenaphthenon mit der dreifachen Gewichtsmenge Silberfluorid 3 h auf 150°C. Das i. Vak. (0.2 Torr) abdestillierte Produkt wurde durch Lösen in Äther gereinigt; Ausb. 53%, farblose Kristalle, Schmp. 124–125°C.

20b: Farblose Kristalle (Ausb. 91%), Schmp. 167–168°C (Zers.).

$C_{19}H_{14}F_2N_2O_2S$ (372.4) Ber. C 61.28 H 3.79 N 7.52 Gef. C 61.30 H 3.82 N 7.56

(*p*-Toluolsulfonylazo)olefine 8

1,1-(2,2'-Biphenylylen)-2-(p-toluolsulfonylazo)äthylen (8a)

a) Man läßt 4.70 g 9-Fluorencarbaldehyd mit 3.88 g Brom in 100 ml Dichlormethan bei 5°C reagieren, entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak. und rührt den Rückstand mit 10.0 g TSH in 150 ml Äthanol 3 h bei 0°C. Durch Abfiltrieren werden 7.35 g Azoolefin **8a** (84%, bez. auf Formylfluoren) in roten Kristallen, Schmp. 125–126°C (Zers.), isoliert.

$C_{21}H_{16}N_2O_2S$ (360.4) Ber. C 69.98 H 4.48 N 7.77 Gef. C 69.64 H 4.50 N 7.65

b) Eine Lösung von 0.50 g Brom in 10 ml Pyridin wird mit 1.08 g **11a** versetzt und 2 h bei 5°C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Methanol läßt man bei –70°C kristallisieren. In der Kälte werden 0.94 g **8a** (87%) abgesaugt.

1,1-(2,2'-Biphenylylen)-2-(p-toluolsulfonylazo)-1-propen (8b)

a) 5.00 g 9-Acetylfluoren werden wie bei **8a** mit 3.87 g Brom umgesetzt. Das „Bromketon“ rührt man mit 8.0 g TSH in 60 ml Methanol 3 h bei 20°C. Ausb. 6.9 g **8b** (77%), rote Kristalle, Schmp. 140–141°C (Zers.).

$C_{22}H_{18}N_2O_2S$ (374.4) Ber. C 70.57 H 4.84 N 7.48 Gef. C 70.10 H 4.88 N 7.32

b) Die Oxidation von 0.56 g **11b** mit 0.38 g Jod in 5 ml Pyridin (4 h Rühren bei 10°C, Ausfällen mit 10 ml Methanol) führt zu 0.50 g Azosulfon **8b** (89%).

1,1,2,3-Tetrachlor-4-(p-toluolsulfonylazo)-1,4-butadien (8c): Man läßt eine Lösung von 10.0 g Perchlorvinylacetaldehyd (Rohprodukt nach Lit.²⁹⁾, Reinheit unbekannt) und 5.0 g TSH in 50 ml Methanol 30 min bei 20°C reagieren. Nach Zugabe von 30 ml Wasser wird 3 h

²⁷⁾ R. Criegee und K. Klonk, Liebigs Ann. Chem. **564**, 1 (1949).

²⁸⁾ A. T. Blomquist und E. J. Moriconi, J. Org. Chem. **26**, 3761 (1961).

²⁹⁾ A. Roedig und W. Wenzel, Liebigs Ann. Chem. **728**, 1 (1969).

und nach weiterem Zusatz von 100 ml Pentan 1 h bei 20°C gerührt. Das abfiltrierte Produkt extrahiert man mit 600 ml Pentan. Aus der Pentanlösung kristallisieren bei -70°C 1.61 g **8c** aus; orangefarbene Blättchen, Schmp. 88°C (Zers.).

$C_{11}H_8Cl_4N_2O_2S$ (374.0) Ber. C 35.32 H 2.16 N 7.49 Gef. C 35.28 H 2.22 N 7.79

*1,1-Dibrom-2-(p-toluolsulfonylazo)äthyl*en (**8d**): Eine Lösung von 2.67 g Tribromacetaldehyd-toluolsulfonylhydrazon in 110 ml Äther wird mit 54 ml 0.25 N NaOH 20 min intensiv bei 5°C gerührt. Beim Abdampfen der Ätherlösung i. Vak. verbleiben 1.81 g **8d** (83%); orangefarbene Kristalle, Schmp. 90–91°C (aus Pentan bei -20°C).

$C_9H_8Br_2N_2O_2S$ (368.0) Ber. C 29.37 H 2.19 N 7.61 Gef. C 29.70 H 2.18 N 7.61

(p-Toluolsulfonylazo)olefine 8e – g

Zu der Lösung von 5.00 mmol des betreffenden Tosylhydrazons **7** (Substituentenschlüssel für R¹, R², R³ und Hal wie in Tab. 1) in 30 ml CH₂Cl₂ wird bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 5.50 mmol Triäthylamin in 30 ml CH₂Cl₂ getropft (5 min). Nach dem anschließenden Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. trennt man die gebildeten Azoolefine **8** durch Aufnehmen in Pentan (200–600 ml) vom Triäthylammonium-halogenid ab und läßt bei -30 bis -50°C auskristallisieren.

1,1-Dichlor-2-(p-toluolsulfonylazo)-1-propen (8e): Orangefarbene Kristalle (Ausb. 69%), Schmp. 108–109°C (Zers.).

$C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_2S$ (293.1) Ber. C 40.97 H 3.44 N 9.55 Gef. C 41.19 H 3.47 N 9.55

2-Chlor-3,3-dimethyl-1-(p-toluolsulfonylazo)-1-buten (8f): Gelbe Kristalle (Ausb. 69%), Schmp. 70°C (Zers.).

$C_{13}H_{17}ClN_2O_2S$ (300.8) Ber. C 51.91 H 5.70 Cl 11.79 N 9.31 O 10.64
Gef. C 51.96 H 5.62 Cl 11.91 N 9.21 O 10.84

2-Brom-3,3-dimethyl-1-(p-toluolsulfonylazo)-1-buten (8g): Gelbe Kristalle (Ausb. 67%), Schmp. 72–74°C (aus Methanol bei -70°C).

$C_{13}H_{17}BrN_2O_2S$ (345.2) Ber. C 45.22 H 4.96 N 8.11 Gef. C 44.99 H 5.00 N 8.07

Olefindiazoniumsalze

*2,2-Dichloräthyl*en-1-diazonium-hexachloroantimonat (**6a**)

a) In eine Suspension aus 4.44 g Nitrosyl-hexachloroantimonat und 30 ml Äthylenchlorid tropft man bei 5°C eine Lösung von 1.69 g 2,2-Dichlorvinylisocyanat³⁰⁾ (**5**) in 10 ml Äthylenchlorid unter Rühren ein. Nach dem Erwärmen auf 20°C läßt man noch 1.5 h bei dieser Temp. rühren und anschließend 48 h bei 0°C kristallisieren; Ausb. 2.23 g **6a** (40%), farblose Kristalle, Schmp. 131–132°C (Zers.). Aus der Mutterlauge fällt bei CCl₄-Zusatz weiteres Diazoniumsalz aus. IR (CH₂Cl–CH₂Cl): 2240 cm⁻¹ (NN).

$C_2HCl_2N_2[SbCl_6]$ (458.4) Ber. C 5.24 H 0.22 N 6.11 Gef. C 5.50 H 0.22 N 5.94

b) Man vereinigt eine Lösung von 25.6 g SbCl₅ in 50 ml Dichlormethan mit einer Suspension von 12.3 g Chloral-tosylhydrazon-hydrat in 150 ml Dichlormethan bei 10°C und läßt 48 h bei 0°C reagieren. Aus dem abgesaugten Niederschlag isoliert man das Salz **6a** durch Extrahieren mit 250 ml Dichloräthan und Ausfällen mit 200 ml CCl₄. Ausb. 9.60 g farblose Kristalle (57%).

c) Eine Aufschlammung von 1.61 g Hydrazon **12b** in 20 ml CH₂Cl₂ wird nach Zugabe von 2.7 g gepulv. AlCl₃ 30 min bei 20°C gerührt. Man filtriert und versetzt das Filtrat mit einer

³⁰⁾ Probe von Dr. D. Arlt, Bayer AG.

Lösung von 3.24 g SbCl_5 und 2.70 g Pentadecylammoniumchlorid (Isomergemisch nach Lit.³¹⁾) in 20 ml CH_2Cl_2 . Zugabe von 35 ml CCl_4 und 2tägig. Stehenlassen bei -20°C liefern 0.73 g rohes **6a** (Ausb. 30%). Zur Reinigung nimmt man in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ auf, fügt den 0.1fachen Teil der oben angewandten „Ammonium-hexachloroantimonat“-Lösung hinzu und fällt mit CCl_4 aus; Schmp. $131-132^\circ\text{C}$ (Zers.). Das Produkt ist nach Elementaranalyse und IR-Spektrum mit der unter a) gewonnenen Verbindung identisch.

2-Chloräthyl-1-diazonium-hexachloroantimonat (6b): Man löst nacheinander 6.3 g SbCl_5 und 3.00 g Dichloracetaldehyd-tosylhydrazon bei 5°C in 200 ml $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und läßt 3 h bei 0°C reagieren. Die Kristallisation vervollständigt man durch Zugabe von 150 ml CCl_4 . Aus dem abfiltrierten Produkt isoliert man das reine **6b** durch Lösen in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und Fällern mit CCl_4 ; Ausb. 1.09 g farblose Kristalle (24%), Schmp. $97-98^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (fest in Nujol): 2260 cm^{-1} (NN).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{ClN}_2[\text{SbCl}_6]$ (423.9) Ber. C 5.66 H 0.48 N 6.60 Gef. C 5.67 H 0.51 N 6.57

2,2-(2,2'-Biphenylen)äthyl-1-diazonium-hexachloroantimonat (6c)

a) In eine Lösung aus 50 mg Brom, 2.34 g SbCl_5 und 40 ml CH_2Cl_2 werden 1.50 g **11a** eingetragen. Nach 20 h Reaktionszeit bei 0°C filtriert man 1.01 g rohes **6c** (45%) ab. Auflösen in $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ und Fällern mit CCl_4 ergibt das reine Diazonium-hexachloroantimonat, Schmp. 95°C (Zers.), grün-braune Kristalle. IR (Nitrobenzol): 2210 cm^{-1} (NN).

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_2[\text{SbCl}_6]$ (539.7) Ber. C 31.16 H 1.68 N 5.19 Gef. C 31.38 H 1.67 N 4.90

b) Man rührt eine Suspension von 2.00 g **8a** in 20 ml CH_2Cl_2 nach Zutropfen von 3.33 g SbCl_5 2 h bei 5°C und läßt 14 h bei 0°C stehen. Das abgesaugte Salz **10** (4.85 g, 91%) wird in 60 ml CH_2Cl_2 durch Einleiten von Chlorwasserstoff (1.5 h) bei 20°C zu **6c** umgesetzt. Reinigung wie unter a), Reinausb. 2.26 g (83%, bez. auf **10**), Schmp. 95°C (Zers.).

Eine Probe des Azosulfons **8a** wird bei 20°C in Schwefelsäure gelöst. Nach 3 bis 4 min hat die Lösung eine olivgrüne Farbe angenommen und zeigt die charakteristische Diazoabsorptionsbande bei 2210 cm^{-1} .

2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazonium-hexachloroantimonat (6d): Eine Mischung aus 60 ml CCl_4 , 60 ml CH_2Cl_2 , 13.5 g SbCl_5 und 6.74 g 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-tosylhydrazon läßt man 18 h bei 5°C reagieren. Es werden 8.90 g **6d** (93%) abfiltriert, die man wie in den vorhergehenden Versuchen reinigt; Schmp. $86-87^\circ\text{C}$ (Zers.), farblose Kristalle.

IR (fest in Nujol): 2240 cm^{-1} (NN). $^1\text{H-NMR}$ (1,2-Dichloräthan): τ - 8.52 (s, CH_3), 2.13 (s, CH).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_2[\text{SbCl}_6]$ (480.0) Ber. C 15.01 H 2.10 N 5.83 Gef. C 15.02 H 2.08 N 5.73

Eine Lösung von 200 mg **6d** und 200 mg [*O-D*]-*p*-Chlorphenol (Deuterierungsgrad $> 91\%$) in 4.0 ml $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ zeigte zu Beginn und nach 3 h bei 20°C im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das gleiche Intensitätsverhältnis der Protonenarten $-\text{CHN}_2/\text{C}(\text{CH}_3)_3$ von 1:9.

2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazonium-(tetrachloro-toluolsulfonato-stannat) (9b)

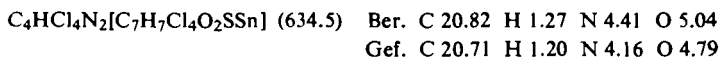
a) Aus einer Lösung von 2.50 g 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-tosylhydrazon und 2.9 g SnCl_4 in 50 ml CH_2Cl_2 isoliert man nach 56 h (Reakt.-Temp. 0°C) 0.91 g **9b** (22%), farblose Kristalle, Schmp. $78-80^\circ\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_2[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_4\text{O}_2\text{SSn}]$ (561.3) Ber. C 27.82 H 3.05 N 4.99
Gef. C 27.50 H 3.01 N 4.83

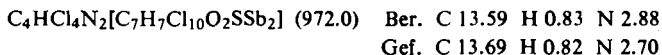
b) Die Einwirkung von 0.75 g SnCl_4 auf 0.60 g Azosulfon **8f** in 10 ml CH_2Cl_2 (2 d bei -20°C) liefert 0.94 g **9b** (84%, bez. auf **8f**).

³¹⁾ K. Bott, Fette-Seifen-Anstrichmittel **76**, 443 (1974).

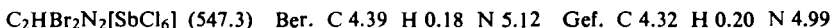
2,3,4,4-Tetrachlor-1,3-butadien-1-diazonium-(tetrachloro-toluolsulfonato-stannat) (9a): Eine Lösung von 0.50 g **8c** in 20 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.46 g SnCl_4 versetzt. Nach 1.5stdg. Stehenlassen bei 0°C sind 0.60 g **9a** (71%), gelbe Kristalle, Schmp. 112°C (Zers.), ausgefallen. IR (fest in Nujol): 2220 cm^{-1} (NN).



Analog gewinnt man aus 1.05 g **8c** und 1.70 g SbCl_5 in 25 ml CH_2Cl_2 (14 h bei 0°C) 2.22 g **2,3,4,4-Tetrachlor-1,3-butadien-1-diazonium-[p-CH₃C₆H₄SO₂·(SbCl₅)₂]**, Ausb. 82%; gelbe Kristalle, Schmp. 90°C (Zers.).



2,2-Dibromäthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (6e): In eine Mischung aus 60 ml CCl_4 und 60 ml CH_2Cl_2 trägt man nacheinander 9.0 g SbCl_5 und 6.63 g Bromal-tosylhydrazon ein und läßt 5 h bei 5°C reagieren. Es werden 7.5 g **6e** (93%) abfiltriert. Verwendet man nur CH_2Cl_2 als Lösungsmittel, so fällt das Diazoniumsalz analysenrein an; Schmp. 58°C (Zers.), hellgelbe Kristalle. IR ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$): 2240 cm^{-1} (NN).



2-Brom-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazonium-(tetrachloro-toluolsulfonato-stannat) (9c): Eine aus 0.55 g SnCl_4 , 0.72 g „Azoolefin“ **8g** und 10 ml CH_2Cl_2 bei -5°C bereitete Mischung läßt man 20 min bei dieser Temp. reagieren und saugt 1.21 g **9c** (96%), farblose Kristalle (bei 20°C Gelbfärbung), Schmp. $58-59^\circ\text{C}$ (Zers.), ab. IR (fest in Nujol): 2240 cm^{-1} (NN). Wegen der geringen Lagerstabilität bei Raumtemp. wurde keine Elementaranalyse von **9c** ausgeführt.

2-(1-Adamantyl)-2-bromäthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (6f): Man setzt 1.27 g 2-(1-Adamantyl)-2,2-dibromacetaldehyd-tosylhydrazon mit 1.90 g SbCl_5 in einer Mischung von jeweils 20 ml CH_2Cl_2 und CCl_4 18 h bei 0°C um und isoliert 0.52 g **6f** (34%), hellgelbe Kristalle, Schmp. $50-52^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (fest in Nujol): 2240 cm^{-1} (NN). Wegen der geringen Beständigkeit der Substanz wurde keine Elementaranalyse ausgeführt.

2-Chlor-1-buten-1-diazonium-hexachloroantimonat (6g): Die aus 3.80 g SbCl_5 und 1.92 g 2,2-Dichlorbutyraldehyd-tosylhydrazon in 40 ml CH_2Cl_2 hergestellte Lösung von **6g** (2 h Reaktionszeit bei 0°C) wird nach dem Filtrieren im IR (2240 cm^{-1} , NN) gemessen. Eine CCl_4 -Zugabe führt nur zu Ölabscheidung.

Salze des 1,1-Dichlor-1-propen-2-diazonium-Ions (16)

a) Eine auf -25°C abgekühlte Lösung von 0.80 g SbCl_5 in 15 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.40 g **8e** versetzt und 15 min gerührt. Das auskristallisierte farblose Diazoniumsalz zerfällt beim Erwärmen auf -5 bis 0°C unter Stickstoffentwicklung und starker Dunkelfärbung.

b) Man rührt 0.50 g 1,1,1-Trichloraceton-tosylhydrazon und 1.0 g gepulv. AlCl_3 in 10 ml CH_2Cl_2 2 h bei -25°C . Die resultierende Lösung zeigt im IR (Messung bei -20°C) eine scharfe NN-Schwingungsbande bei 2235 cm^{-1} .

Salze des Inden-2-diazonium-Ions (19a)

a) Bei Einwirkung von 2.1 g SbCl_5 auf 0.93 g des Hydrazons **18a** in 15 ml CH_2Cl_2 bei 0°C fällt eine grüne Lösung von **19a** an. IR (NN-Schwingung): 2185 (stark), 2160 cm^{-1} (mittelstark).

b) Man läßt zunächst 1.00 g **18a** mit 1.50 g AlCl_3 in 15 ml CH_2Cl_2 bei 5°C (15 min Rührzeit) reagieren, fügt eine Lösung von 4.34 g Pentadecylammonium-hexachloroantimonat

(Isomerenmischung nach Lit.³¹⁾) in 15 ml CH_2Cl_2 hinzu und fällt durch Zugabe von 30 ml CCl_4 ein grünes Kristallpulver (0.42 g) aus. IR (fest in Nujol): 2190 (stark), 2160 cm^{-1} (mittelstark).

Salze des 3-Phenylinden-2-diazonium-Ions (19b)

a) Die aus 1.50 g „Hydrazon“ **18b** und 3.5 g SbCl_5 in 20 ml CH_2Cl_2 bei 5°C gewonnene dunkelgrüne Lösung von **19b** scheidet bei Zugabe von CCl_4 eine ölige Substanz ab. IR (Originallösung): 2170 cm^{-1} (NN).

b) Die Reaktion von 0.60 g **18b** mit 0.95 g SnCl_4 in einer Mischung aus 5.0 ml Nitrobenzol und 5.0 ml CH_2Cl_2 ergibt nach 42 h (5°C) 0.41 g eines grünen Kristallpulvers, Schmp. 175–177°C (Zers., vorher Schwarzfärbung). IR (fest in Nujol): 2180 cm^{-1} (NN).

Acenaphthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (21a): Man setzt 1.40 g **20a** mit 2.80 g SbCl_5 in einer Mischung aus jeweils 50 ml CH_2Cl_2 und CCl_4 (45 h bei 0°C) um und filtriert 1.52 g (77%) rohes **21a** ab. Man löst die Substanz zusammen mit der gleichen Gewichtsmenge SbCl_5 in 1,2-Dichloräthan, sättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff und fällt nach 2 h Rührzeit bei 20°C das reine Diazoniumsalz **21a**, dunkelgrüne Kristalle, Schmp. 140–141°C (Zers.), mit CCl_4 aus. IR ($\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ oder fest in Nujol): 2180 cm^{-1} (NN).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2[\text{SbCl}_6]$ (513.6) Ber. C 28.06 H 1.37 N 5.45 Gef. C 28.14 H 1.42 N 5.31

2-Fluoracenaphthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (21b): Eine Lösung aus 0.70 g **20b** und 1.64 g SbCl_5 in 15 ml CH_2Cl_2 läßt man zunächst 17 h und nach Zugabe von 15 ml CCl_4 noch 7 h bei 0°C stehen. Die abgesaugten Kristalle (0.93 g **21b**, 93%) werden durch Lösen in einer Mischung von 80 ml Nitrobenzol/200 ml 1,2-Dichloräthan und durch Ausfällen mit 250 ml CCl_4 gereinigt; feine braune Nadeln, Schmp. 187–188°C (Zers.). IR (fest in Nujol): 2165 cm^{-1} (NN).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{FN}_2[\text{SbCl}_6]$ (531.6) Ber. C 27.37 H 1.15 N 5.32 Gef. C 27.51 H 1.13 N 5.01

Bei der Berechnung der C,H,N-Werte wurde willkürlich eine Zusammensetzung des Anions aus 30% SbCl_5F und 70% SbCl_6 zugrunde gelegt.

1-Methoxy-1-propen-2-diazonium-(tetrachloro-toluolsulfonato-stannat) (22): Nach 14stdg. Reaktion von 2.00 g 1,1-Dimethoxyaceton-tosylhydrazon mit 3.60 g SnCl_4 in 20 ml Nitrobenzol (0°C) wird das gebildete **22** durch Zugabe von 40 ml CCl_4 und 96 h Kristallisationszeit bei 0°C gewonnen; Ausb. 1.14 g (32%, bez. auf „Hydrazon“), schwach graue Kristalle, Schmp. 95°C (Zers.). IR (fest in Nujol): 2200 (NN), 1590 cm^{-1} (=CO–).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}[\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_4\text{O}_2\text{SSn}]$ (514.8) Ber. C 25.66 H 2.74 N 5.44
Gef. C 25.97 H 2.60 N 5.08

Mit SbCl_5 (anstelle von SnCl_4) konnte zwar eine Lösung des 1-Methoxy-1-propen-2-diazonium-Ions in Methylenechlorid hergestellt werden (IR: 2200 cm^{-1} , NN); doch waren Versuche zur Isolierung des entsprechenden Hexachloroantimonats erfolglos.

2-Chlor-2-(p-methoxyphenyl)äthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (25): Man setzt 8.70 g **6a** mit 4.4 g Anisol in 250 ml $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (2 h Rühren bei 20°C und 15 h Stehenlassen bei 0°C) um. Die Kristallisation von **25** wird durch Zutropfen von 100 ml CCl_4 vervollständigt; Ausb. 6.12 g (61%), braune Kristalle, Schmp. 112°C (Zers.).

IR (Nitrobenzol oder fest in Nujol): 2200 cm^{-1} (NN). -- $^1\text{H-NMR}$ (1,2-Dichloräthan): $\tau = 2.76$ (d, m-H), 2.15 (s, 1-H), 1.82 (d, o-H).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ClN}_2\text{O}[\text{SbCl}_6]$ (530.0) Ber. C 20.39 H 1.52 N 5.28 Gef. C 20.49 H 1.44 N 5.33

2-Methoxy-2-(p-methoxyphenyl)äthylen-1-diazonium-hexachloroantimonat (26): In eine Suspension aus 1.00 g **25** und 15 ml CH_2Cl_2 tropft man unter Rühren eine Mischung von 0.16 g

Methanol und 5 ml CH_2Cl_2 ein. 20 min Rühren bei 20°C und 14 h Stehenlassen bei 0°C ergibt eine klare Lösung, aus der man das reine **26** durch Zugabe von 40 ml CCl_4 ausfällt. Ausb. 0.55 g (56%), tiefgrüne Kristalle, Schmp. $102-103^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (Nitrobenzol): 2190 cm^{-1} (NN). — $^1\text{H-NMR}$ (1,2-Dichloräthan): $\tau = 3.20$ (s, 1-H), 2.76 (d, *m*-H), 2.06 (d, *o*-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2[\text{SbCl}_6]$ (525.6) Ber. C 22.85 H 2.11 N 5.33 Gef. C 23.10 H 2.05 N 5.27

2-Methoxy-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazonium-hexachloroantimonat (27): Analog dem vorhergehenden Versuch läßt man eine Lösung von 0.20 g Methanol in 5 ml CH_2Cl_2 mit einer Mischung von 1.50 g **6d** und 15 ml CH_2Cl_2 reagieren. Durch Zugabe von 20 ml CCl_4 werden 0.70 g **27** (47%), farblose Kristalle, Schmp. $123-124^\circ\text{C}$ (Zers.), abgeschieden. IR (1,2-Dichloräthan oder fest in Nujol): 2205 cm^{-1} (NN).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}[\text{SbCl}_6]$ (475.6) Ber. C 17.67 H 2.75 N 5.89 Gef. C 17.21 H 2.68 N 5.36

Eine weitere Reinigung von **27** war wegen seiner guten Löslichkeit in Chlorkohlenwasserstoffen erfolglos.

[297/74]