

Reaktion von Azibenzilen mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid

Wolfgang Lorenz und Gerhard Maas*

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 17. Januar 1986

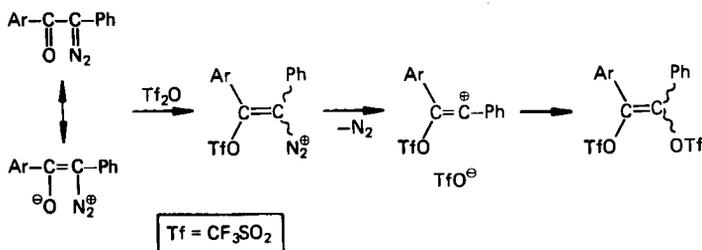
Die Azibenzile **1a–e** reagieren mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (Nf_2O) hauptsächlich zu den Vinylen-bis(nonafluorbutansulfonaten) *E,Z*-**2a–e** und den Benzilen **3a–e**. Um die Zersetzung der Azibenzile durch Säurespuren im Anhydrid zu vermeiden, ist der Zusatz eines nicht nucleophilenamins erforderlich. Die Produkte **2** gehen aus einer einleitenden *O*-Sulfonylierung der Azibenzile hervor, für die Bildung der Benzile könnte eine *C*-Sulfonylierung verantwortlich sein. Diazodiphenylmethan wird durch Nf_2O zu Tetraphenylethylen, Benzophenon und Benzophenon-azin zersetzt.

Reaction of Azibenzils with Nonafluorobutanesulfonic Anhydride

Reaction of azibenzils **1a–e** with nonafluorobutanesulfonic anhydride (Nf_2O) yields mainly vinyene bis(nonafluorobutanesulfonates) *E,Z*-**2a–e** and benzils **3a–e**. The presence of a non-nucleophilic amine prevents decomposition of the azibenzils by traces of acid in the anhydride. Compounds **2** stem from an initial *O*-sulfonylation of the azibenzils, whereas *C*-sulfonylation perhaps leads to the benzils. Diazodiphenylmethane is decomposed by Nf_2O to give tetraphenylethylene, benzophenone, and benzophenone azine.

Wir haben kürzlich darüber berichtet, daß Azibenzile mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid unter einleitender *O*-Trifluormethansulfonylierung reagieren¹⁾. Über β -Trifloxyalkendiazonium-Ionen und Vinylkationen als Zwischenstufen kommt es letztendlich zur Bildung von Vinylen-bis(trifluormethansulfonaten) (Schema 1).

Schema 1

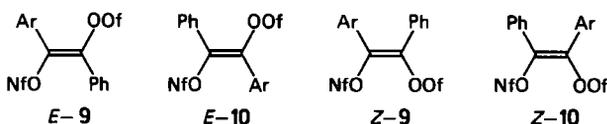
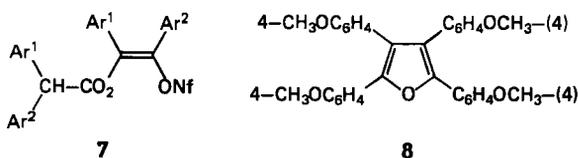
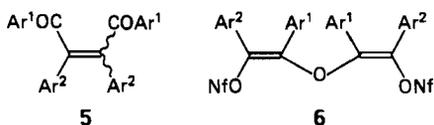
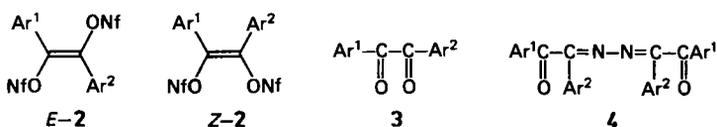


Bemerkenswert ist es, daß bevorzugt das als sehr schwaches Nucleophil einzustufende Triflat-Anion mit dem Vinylkation reagiert, während das noch vor-

handene Diazoketon nur in sehr geringem Ausmaß als Nucleophil zur Geltung kommt. Wir haben nun analoge Umsetzungen mit Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid $[(C_4F_9SO_2)_2O, Nf_2O]$ vorgenommen, um zu prüfen, ob sich einerseits die gegenüber Tf_2O erhöhte Elektrophilie von Nf_2O und andererseits die geringere Nucleophilie des Nonaflat-Anions entscheidend auf das Produktbild auswirken.

Nf_2O reagiert mit den Azibenzilen **1a–e** in Dichlormethan schon bei Raumtemperatur oder darunter unter N_2 -Entwicklung. Das jeweils erhaltene Produktgemisch ließ sich säulenchromatographisch auftrennen; die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

$\begin{array}{c} \text{Ar}^1-\text{C}-\text{C}-\text{Ar}^2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{N}_2 \\ \mathbf{1} \end{array}$	1-7	Ar ¹	Ar ²
	a		Ph
b		4-ClC ₆ H ₄	Ph
c		4-MeC ₆ H ₄	Ph
d		4-CH ₃ OC ₆ H ₄	Ph
e		4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄



9,10: Ar = 4-ClC₆H₄ Of = SO₂[CF₂]₃CF₂H Nf = SO₂C₄F₉

Produktanalyse

Als Hauptprodukte erhält man die Bis-nonaflate **2** und die Benzile **3**. In allen Fällen dominiert **Z-2** über **E-2**; zumindest für **2d** geben jedoch die in Tab. 1

enthaltenen relativen Isomerenausbeuten nicht das wahre Bildungsverhältnis wieder, da **Z-2d** teilweise Zersetzung bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung erleidet.

Tab. 1. Produkte der Umsetzung der Azibenzile **1a–e** mit Nf_2O (n. e. = nicht ermittelt)

Edukt	Reaktionsbedingungen ^{a,b}	Ausbeuten (% isolierte Produkte)							Sonstige	Unumgesetztes Nf_2O
		E-2	Z-2	3	4	5	6	7		
1a	Nf_2O (1)	1.3	65	16					siehe Exp. Teil	n. e.
	Nf_2O (1.5) + Base ^c (3)	8	66	17						
1b	Nf_2O (1)	5	13	15		39			E-9 oder E-10 (1) Z-9 oder Z-10 (0.7) Z-10 oder Z-9 (0.5)	51
	Nf_2O (1.4) + Base ^c (0.4)	25	52	5	0.6					
1c	Nf_2O (1)	11	51	12			0.6	0.3		n. e.
1d	Nf_2O (1)	3	11 ^d	10		0.5		5		35
	Nf_2O (0.65)	3	10 ^d	13			1.1	4		3.5
	Nf_2O (1.2) + Base ^c (0.4)	4	16 ^d	12						
1e	Nf_2O (1)	0.7 ^e	4 ^e	19	5	16			8 (1.3)	28
	Nf_2O (1.2) + Base ^c (0.4)	1 ^e	10 ^e	15	1.4	1.7				

^a) Alle Reaktionen in CH_2Cl_2 ; Reaktionstemperaturen s. Exp. Teil. — ^b) Zahlen in Klammern geben die molaren Mengen an Nf_2O und Base an, bezogen auf **1**. — ^c) Base = 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan. — ^d) **Z-2d** zersetzt sich bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. — ^e) Mindestens ein Diastereomeres zersetzt sich bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung.

Ein Kontrollversuch ergab, daß unter Bedingungen, die der Auftrennung des Reaktionsansatzes entsprachen, **E-2d** praktisch quantitativ aus der Flash-Chromatographie an Kieselgel wieder hervorgeht, während nur 87% von **Z-2d** rückisoliert werden. Ein Materialverlust ist auch bei der Trennung einer Mischfraktion von **E,Z-2e** festzustellen, doch gestatten die geringen Mengen an isolierten Produkten keine zuverlässige Aussage darüber, welches der Diastereomeren stärker von der Zersetzung betroffen ist.

Die Konfigurationszuordnung der geometrischen Isomeren von **2** basiert auf denselben spektroskopischen Argumenten, die bereits für die Vinylen-bis(trifluormethansulfonate) ins Feld geführt wurden¹⁾; signifikante Unterschiede bieten sowohl die UV-Daten wie auch der Aromatenbereich der ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 2). Darüber hinaus hat das **E**-Isomere immer einen höheren Schmelzpunkt. Auf den UV-Daten beruht auch die Charakterisierung der Divinylether **6** und der Vinylacetate **7** als *cis*-1,2-Diarylethylen-Derivate. In allen Fällen findet man ein kurzwelliges (227–231 nm) und ein intensitätsschwächeres langwelliges (273 bis 293 nm) Absorptionsmaximum. In *trans*-Stilbenen ist hingegen nur die längerwellige Absorption zu beobachten (vgl. Tab. 2 und Lit.²⁾). Die Konstitution der Divinylether **6** wurde in Analogie zu Bis[1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-2-(trifluormethylsulfonyloxy)viny]ether (**6d**, SO_2CF_3 statt $\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$) festgelegt, für den sie durch eine Kristallstrukturanalyse¹⁾ zweifelsfrei ermittelt worden war. Die Kon-

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Vinylen-bis(sulfonate) 2 und 9/10

Verbindung	UV a)	¹ H-NMR b)	¹³ C-NMR c)	¹⁹ F-NMR b)		IR d) [cm ⁻¹]	
	λ _{max} [nm] (log ε)	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm] CF ₂	CF ₃	C-O-SO ₂ R- Bereich	Sonstige
E-2a	255 (4.25)	7.46-7.92 (m)		37.3 42.3 53.2	82.1	1421 s, 1411 s	1455w, 1395w, 1352m, 1294w, 1251m, 1239s, 1218s, 1198vs, br, 1147vs, 1080w, 1043m, 1033m, 1026m
Z-2a	218 (4.28) 265 (4.07)	7.3 (s)	104.94, 109.71, 114.64, 120.43 (alle m, CF), 129.21, 130.22, 131.39 (o-, m-, p-C), 129.96 (ipso-C), 141.77 (C-olefin.)	36.8 41.8 53.0	81.6	1423 s, 1411 s	1444w, 1351m, 1291w, 1233s br, 1198vs, 1148s, 1123m, 1078m, 1030m, 1021w, 1000m, 993m
E-2b	264 (4.33)	7.40-7.35 ^{g)} (m)	105.00, 109.00, 114.00, 120.00 (alle m, CF), 127.95, 129.70, 129.76, 131.09, 131.97, 132.01, (C-aromat.), 138.31 (C-Cl), 143.04, 145.35 (C-olefin.)	36.3 41.3 52.0	81.2	1423 s, 1409 w	1599w, 1482w, 1398m, 1350m, 1290w, 1261sh, 1232s, br, 1197vs, br, 1144vs, 1121m, 1096m, 1029s, 1019m
Z-2b	227 (4.33) 272 (4.13)	7.10-7.77 ^{g)} (m)		36.3 41.7 53.0	81.7	1420 s, 1411 m	1590w, 1487w, 1350m, 1289m, 1238vs, br, 1203vs, br, 1142s, 1122m, 1093m, 1041m, 1033m, 1001m, 990m
E-2c	263 (4.29)	2.47 (s) 7.28-7.83 (m)		36.2 41.2 51.9	81.2	1421 s, 1412 s	1352m, 1292w, 1254sh, 1235s, 1218s, 1196vs, 1146s, 1124w, 1041s, 1033s, 1021m
Z-2c	224 (4.32) 273 (4.09)	2.23 (s) 7.05 ^{f)} 7.23 (m, 1H) 7.29 (s, 4H)		35.8 41.2 52.2	81.0	1430 s	1605w, 1350m, 1288w, 1238vs, br, 1200vs, br, 1143s, 1124m, 1029m, 1007w, 988m
E-2d	278.5 (4.29)	3.87 (s) 7.00 (2H) 7.40-7.80 (m, 7H)	55.33 (OMe), 114.14 (C-COMe), 120.92 (ipso-C), 103.83, 108.59, 114.14, 120.71 (alle m, CF), 128.50, 129.00, 129.30, 130.89, 131.04 (C-aromat.), 143.58, 144.59 (C-olefin.), 161.78 (C-OMe)	35.8 41.1 51.9	81.1	1421 s, 1412 s	1609m, 1572w, 1512m, 1462w, 1453w, 1442w, 1351m, 1306m, 1291m, 1267s, 1255s, 1235vs, 1220vs, 1195vs, br, 1177vs, 1145vs, 1123m, 1078w, 1041s, 1029s, br
Z-2d	229.5 (4.31) 288 (4.11)	3.79 (s) f) 6.79 u. 7.21 f) 7.30 (s, 5H)		35.9 41.3 52.3	81.3	1431 s, 1422 s	1603m, 1571w, 1510m, 1461w, 1349m, 1301m, 1289m, 1262s, 1233vs, br, 1211vs, br, 1198vs, br, 1186s, 1160w, 1144vs, 1123m, 1074w, 1030m, 1018m, 1009m, 980s
E-2e	222 (4.21) 284 (4.37)	3.88 (s) f) 6.99 u. 7.60 f)		35.8 40.7 51.5	81.0	1422 s	1601m, 1569w, 1511m, 1462w, 1438m, 1349m, 1302m, 1257vs, 1233s, 1208s, 1195s, 1178s, 1139s, 1122m, 1033m, 1020m, 1007m
Z-2e	237 (4.18) 296 (4.14)	3.83 (s) f) 6.84 u. 7.26 f)		36.0 41.1 52.0	81.1	1429 s, 1419 s	1602s, 1570w, 1506m, 1461w, 1348m, 1299s, 1261vs, br, 1242-1193vs, br, 1183s, 1175s, 1142s, 1121m, 1039m, 1030m, 1012m, 1001w, 976s
E-9/10		5.88 ^{g)} (1H) 7.40-7.80 (9H)		25.1 ^{h)} 33.1 35.1 40.6 41.1 51.8(2x)	81.2	1423 vs	1594w, 1487w, 1398m, 1350m, 1290w, 1261m, 1235s, 1197vs, 1167m, 1142vs, 1121m, 1095m, 1031s, 1019m
Z-9 (oder Z-10) (Schmp. 34°C)		6.02 ^{g)} (1H) 7.10-7.70 (9H)		25.2 ^{h)} 33.4 36.20 40.8 41.3 52.5	81.3	1428 s	1590m, 1485w, 1398m, 1350m, 1285w, 1238vs, br, 1203vs, br, 1168sh, 1142s, 1122sh, 1093m, 1038m, 1027m, 989m
Z-10 (oder Z-9) (71)		6.01 ^{g)} (1H) 7.10-7.65 (9H)		25.1 33.10 36.0 40.5 41.2 52.2(2x)	81.3	1430 s, br	1591m, 1488w, 1350m, 1288w, 1243vs, br, 1200vs, br, 1168s, 1141vs, 1125sh, 1092m, 1039m, 1027m, 989s

^{a)} E-2a und E-2e in Acetonitril, E-2c in Ethanol, alle übrigen in Cyclohexan. - ^{b)} E-2a in [D₆]DMSO, alle übrigen in CDCl₃. - ^{c)} In CDCl₃. - ^{d)} KBr-Preßlinge, Z-10 als Film. - ^{e)} Überlagerung eines AA'BB'-Systems mit einem 5H-Multiplet. Letzteres ist in E-2b stärker aufgespalten als in Z-2b. - ^{f)} AA'BB'. - ^{g)} Triplet von Triplets, ²J_{H,F} = 52, ³J_{H,F} = 5 Hz. - ^{h)} CF₂H; ²J_{H,F} = 52 Hz.

stitution der Vinylacetate **7** wird durch eine CO-Valenzschwingung um 1750 cm^{-1} ausgewiesen; die Substituentenanordnung an der Doppelbindung kann durch eine unabhängige Synthese solcher Systeme³⁾ bewiesen werden. Als Bildungsmechanismus von **7** ist die *O*-Acylierung des α -Diazoketons mit Diarylacetyl-nonaflat anzunehmen, das seinerseits aus dem Diarylketen und HONf stammt. Die säurekatalysierte Wolff-Umlagerung α -Diazoketon \rightarrow Keten ist von Azibenzilen prinzipiell bekannt^{4,5)}.

Aus der Umsetzung von **1b** mit Nf_2O ließen sich durch Niederdruck-Chromatographie an Lobar-Säulen Spuren der Produkte **9** und **10** isolieren, in denen gegenüber den Vinyl-bis(nonafluorbutansulfonaten) **2** eine CF_3 -Gruppe durch CF_2H ersetzt ist, wie sich aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum eindeutig ergibt. Diese Produkte verdanken ihre Bildung einer Verunreinigung des Nf_2O mit $\text{CF}_2\text{H}-[\text{CF}_2]_3-\text{SO}_2\text{ONf}$; laut Aussage des ^{19}F -NMR-Spektrums war bereits das zur Synthese von Nf_2O verwendete Nonafluorbutansulfonylfluorid mit Spuren von Octafluorbutansulfonylfluorid verunreinigt. Die Zuordnung zur *Z*- bzw. *E*-Reihe ergibt sich für **9** und **10** aus der sehr weitgehenden Übereinstimmung ihrer ^1H -NMR- und IR-Spektren mit denen von *E*-**2b** bzw. *Z*-**2b**. Hingegen muß ihre Konstitution an der Doppelbindung – **9** oder **10** – offen bleiben. Ein Massenspektrum von *E*-**9/10** zeigt erwartungsgemäß keine Fragmente, die einer Zerlegung des Moleküls an der C=C-Bindung entsprechen und somit eine eindeutige Konstitutionszuordnung ermöglichen würden.

Ein Blick auf Tab. 1 lehrt, daß die Bildung der formalen Carbendimeren **5** sowie der Vinylacetate **7** unterdrückt werden kann, wenn man dem Reaktionsansatz eine nicht nucleophile Amin-Base⁵⁾ zusetzt. Bewährt hat sich hier, auch unter dem Gesichtspunkt der späteren Entfernung von Ammoniumsalz und überschüssigem Amin, das käufliche 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan. Es werden auf diese Weise Säurespuren im extrem hydrolyseempfindlichen Nf_2O abgefangen, die einerseits die Bildung der formalen Carbendimeren **5** aus den Diazoketonen **1** katalysieren⁶⁾ und andererseits stöchiometrisch in den Vinylestern **7** inkorporiert sind. Das Beispiel von **1b** belegt deutlich, daß sich die Unterdrückung Protoninitiiertter Reaktionen positiv auf die Ausbeute an **2** auswirken kann, jedoch trifft dies nur in geringerem Maß für die 4-Methoxyphenyl-substituierten Diazoketone **1d** und **e** zu. Auch der Basenzusatz kann in diesen Fällen weitreichenden Produktverlust (Polymerisation?) nicht verhindern. Auf die Anwesenheit von Spuren an Nonafluorbutansulfonsäure geht wohl auch die Bildung des Furans **8** zurück, denn bei Basenzusatz wird es nicht gebildet.

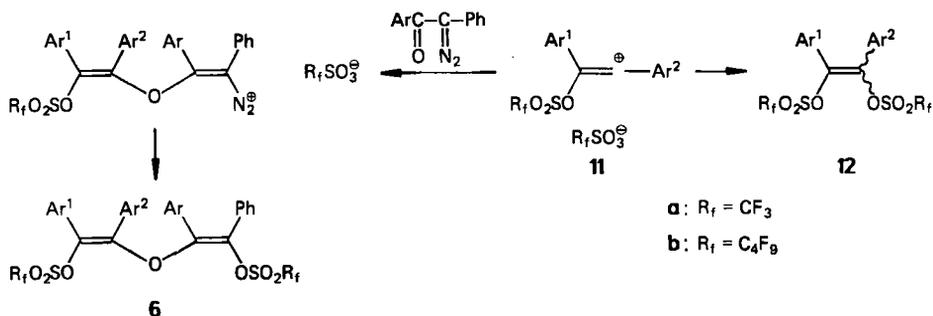
Mechanismen der Reaktion von Nf_2O mit Azibenzilen

Die enge Verwandtschaft der Perfluoralkansulfonsäureanhydride Tf_2O und Nf_2O ⁷⁾ läßt eine ähnliche Reaktivität gegenüber den Azibenzilen erwarten, was in der Tat auch beobachtet wird. Für **1a–c** dominieren hier wie dort^{1,8)} Produkte, die sich von Folgereaktionen der unter einleitender *O*-Sulfonylierung gebildeten Alkylendiazoniumsalze⁹⁾ ableiten lassen (vgl. Schema 1), nämlich *E,Z*-**2**, **6** und *E,Z*-**9/10** (für **1d** und **e** ist wegen der unvollständigen Materialbilanz und den aufarbeitungsbedingten Verlusten an **2** eine solche Aussage nicht möglich). Die schon

diskutierten mechanistischen Vorstellungen zur stereoselektiven Bildung von (*Z*)-Vinylen-bis(trifluormethansulfonaten)¹⁾ behalten auch für die Vinylen-bis(nonaflate) **2** ihre Gültigkeit. Wiederum bleibt festzuhalten, daß ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Natur des 4-Aryl-Substituenten und dem *Z/E*-Verhältnis nicht hergestellt werden kann. Dazu trägt in erster Linie der Umstand bei, daß das Diastereomerenverhältnis erst nach säulenchromatographischer Aufarbeitung bestimmt werden kann.

Bezüglich der möglichen Bildungswege für die Divinylether **6** verweisen wir auf Lit.¹⁾ Eine Möglichkeit ist in Schema 2 skizziert. Demnach tritt das Diazoketon mit dem Nonaflat-Anion in nucleophile Konkurrenz um ein intermediär gebildetes Vinylkation **11b**¹⁰⁾. Wegen der geringeren Nucleophilie des Nonaflat-Anions, verglichen mit dem Triflat-Anion, hätte man nach diesem Bildungsmechanismus durchaus mit einer höheren Ausbeute an **6** rechnen können als im Fall der über **11a** zu formulierenden Umsetzung der Diazoketone mit TF_2O . Divinylether **6** werden jedoch nur in zwei Fällen und dort nur in Spuren gefunden (**6c**: 0.6%; **6d**: 1.1%). Eine echte nucleophile Konkurrenz von NfO^- und Diazoketon um **11b** gibt es also nicht. Dies deckt sich mit der Vorstellung¹⁾, daß die Vinylen-bis(perfluoralkansulfonate) aus einem Vinylkation/Perfluoralkansulfonat-Anion-Ionenpaar hervorgehen, dessen Existenz der niedrigen Dielektrizitätskonstanten des Solvens zu verdanken ist.

Schema 2

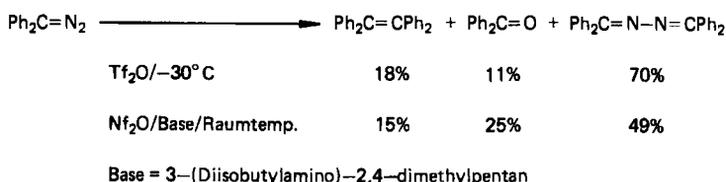


1: 1-Additionsprodukte, die auf den einleitenden Angriff von Nf_2O am *Diazokohlenstoff* von **1** zurückgehen, findet man nicht. Die Benzile **3** (die im übrigen in höherer Ausbeute als bei der Umsetzung von **1** mit TF_2O ¹⁾ entstehen) können auf eine solche Primärreaktion zurückgehen. Zwar muß man mit ihrer Bildung auch aufgrund möglicher Hydrolyse der Vinylen-bis(nonafluorbutansulfonate) während der Aufarbeitung rechnen, doch haben wir niemals weitere erwartete Produkte¹⁾ solcher Hydrolysen isoliert. Die prinzipielle Möglichkeit der direkten Umwandlung $\text{>C}=\text{N}_2 \rightarrow \text{>C}=\text{O}$ zeigt sich am Beispiel des Diazodiphenylmethans, bei dem die ambidente Reaktivität der α -Diazoketone naturgemäß nicht gegeben ist (Schema 3): Sowohl mit TF_2O als auch mit Nf_2O , dem zur Vermeidung der H^+ -katalysierten Zersetzung wiederum eine nicht-nucleophile Amin-Base zugesetzt wurde, erhält man unter N_2 -Verlust Tetraphenylethylen, Benzophenon und Benzophenon-azin.

Diese Produktverteilung hat keine direkten Parallelen in der durch andere Elektrophile katalysierten Zersetzung von Diazodiphenylmethan. Die HClO_4 -katalysierte Reaktion in

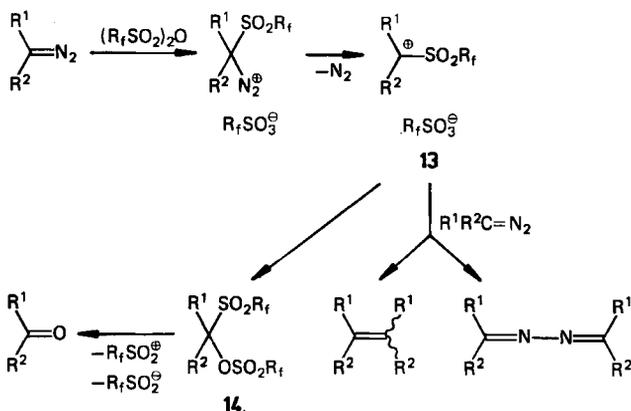
Acetonitril liefert quantitativ Tetraphenylethylen¹¹⁾, gleiches gilt für die durch Tritylperchlorat katalysierte Zersetzung¹²⁾. Mit den Lewis-Säuren ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$) erhält man überwiegend das Ketazin, daneben auch Benzophenon, das wohl bei der hydrolytischen Aufarbeitung aus dem Carbenoid $Ph_2CX(ZnX)$ entsteht¹³⁾.

Schema 3



Analog den üblichen Mechanismen der H^+ - oder Lewis-Säure-katalysierten Zersetzung von Diazoalkanen kann man die Bildung von Tetraphenylethylen und Benzophenon-azin mit einem Angriff noch vorhandener Diazoverbindung auf das intermediär gebildete Sulfonyl-substituierte Carbenium-Ion **13** erklären (Schema 4). Reaktion von **13** mit dem „nicht-nucleophilen“ Perfluoralkansulfonat-Anion – im Sinne eines Ionenpaar-Kollaps, wie er auch für die Reaktion mit schwachen oder undissoziierten Protonsäuren formuliert wurde⁶⁾ – würde **14** liefern, das spontan unter Freisetzung des Ketons zerfallen müßte¹⁴⁾.

Schema 4



Unmittelbare Parallelen für eine solche Umwandlung gibt es nicht. Der aus Diazoester und Acetanhydrid neben anderen Produkten bei $140-150^\circ C$ erhaltene 2-Acetoxy-3-oxobutansäure-ethylester ist thermisch sehr stabil; mechanistisch muß die Reaktion nicht mit einer einleitenden C-Alkylierung des Diazoesters, sondern als Insertion des durch thermischen Zerfall entstehenden Ketocarbens in die anhydridische C—O-Bindung gedeutet werden¹⁶⁾. Am ehesten erinnert die in Schema 4 formulierte Sequenz noch an die in Acetonitril durchgeführte Umwandlung von 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen in 1,2,3-Triketone mittels *tert*-Butylhypochlorit, wobei das zu **14** analoge „Insertionsprodukt“ $R^1R^2C(Cl)O-tBu$ bereits bei Raumtemperatur spontan unter Freisetzung der Carbonylfunktion zerfällt¹⁷⁾. Die in Schema 4 formulierte Bildung der Benzole ist nur *ein* mechanistischer

Vorschlag; die direkte Übertragung eines Sauerstoffatoms auf den Diazokohlenstoff erscheint ebenfalls möglich. Vermutlich könnten nur detaillierte kinetische Studien hier zu einer verlässlichen Aussage führen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchungen sowie der *Bayer AG* für eine Chemikalien-spende.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kupferblock. — Elementaranalysen: Perkin-Elmer Elemental Analyzer 240. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 397. — UV-Spektren: GCA/McPherson Instruments. — $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 390 (90 MHz), TMS als interner Standard. — $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WP 200 (50.19 MHz), TMS als interner Standard. — $^{19}\text{F-NMR}$: Varian EM 390 (84.68 MHz), C_6F_6 als interner Standard. — Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid (Nf_2O) wurde nach Lit.¹⁸⁾ hergestellt und vor Gebrauch von Phosphorpentoxid destilliert. Alle Umsetzungen mit Nf_2O wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden durch Flash-Chromatographie¹⁹⁾ an Kieselgel (Merck 0.063–0.2 mm, 8 h bei 175°C/0.03 Torr ausgeheizt) oder durch Niederdruck-Chromatographie an Lobar-Säulen (Fa. Merck, Lichroprep Si 60, Korngröße 40–63 μm) aufgetrennt. Der verwendete Petrolether hatte einen Siedebereich von 30–75°C.

1. Azibenzil²⁰⁾ (1a) und Nf_2O

1.1. Zu einer Lösung von 1.50 g (6.8 mmol) **1a** in 50 ml Dichlormethan tropft man bei –45°C 3.93 g (6.8 mmol) Nf_2O . Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 1 h. 28 mg (*E*)-1,2-Diphenylvinyl-bis(nonafluorbutansulfonat) (**E-2a**) bleiben ungelöst und werden abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt, und der Rückstand wird durch Flash-Chromatographie mit 1800 ml Dichlormethan/Pentan (1:4) aufgetrennt. Man erhält nacheinander:

a) 3.43 g eines Gemisches von *E,Z-2a*. Man digeriert mit 50 ml siedendem Pentan, wobei 40 mg *E-2a* ungelöst bleiben (insgesamt 68 mg, 1.3%); aus Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 141°C. Aus der Pentanlösung kristallisieren 3.37 g (65%) farbloser *Z-2a* vom Schmp. 81°C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_{18}\text{O}_6\text{S}_2$ (776.4) Ber. C 34.03 H 1.30 *E-2a*: Gef. C 33.9 H 1.41

Z-2a: Gef. C 34.1 H 1.38

b) 86 mg farblose Kristalle unbekannter Konstitution vom Schmp. 161–163°C (aus Pentan). — IR (KBr): 1610 (m), 1509 (m), 1492 (m), 1453 (m), 1439 (s), 1428 (s), 1364 (m), 1246 (s, br), 1208 (s, br), 1156 (s), 1080 (m), 1035 (s), 1025 (m), 1005 (s) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.0$ –7.6. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 36.1, 41.4, 52.5$ (jeweils CF_2), 81.5 (CF_3).

Gef. C 65.7 H 3.91

c) 0.23 g (16%) Benzil (**3a**).

1.2. Zur Lösung von 0.50 g (2.3 mmol) **1a** in 15 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. die Lösung von 1.97 g (3.4 mmol) Nf_2O und 1.50 g (6.8 mmol) 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan in 15 ml Pentan. Man rührt noch 11 h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittelgemisch i. Vak. und extrahiert den Rückstand mit 4 \times 20 ml siedendem Pentan. Der Extrakt wird vom Lösungsmittel befreit, überschüssiges Amin wird im Kugelrohr (70°C/0.01 Torr) abdestilliert. Der Rückstand wird mit Ether/Petrolether (1:10) an einer Lobar-Säure aufgetrennt. Man erhält: a) 0.134 g (8%) *E-2a*; b) 1.15 g (66%) *Z-2a*; c) 79 mg (17%) Benzil.

2. *1-(4-Chlorphenyl)-2-diazo-2-phenylethanon*²¹⁾ (**1b**) und *Nf₂O*

2.1. Zu 2.00 g (7.8 mmol) **1b** in 50 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. 4.54 g (7.8 mmol) *Nf₂O* in 10 ml Pentan. Danach wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 12 Torr und dekantiert vom Rückstand unumgesetztes *Nf₂O* (2.32 g, 51%). Das verbleibende Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie an 360 g Kieselgel mit 1700 ml Ether/Pentan (1:4) aufgetrennt:

a) 0.31 g (5%) (*E*)-*1-(4-Chlorphenyl)-2-phenylvinylen-bis(nonafluorbutansulfonat)* (**E-2b**); farblose Kristalle vom Schmp. 102°C (aus Pentan).

b) 0.81 g (13%) **Z-2b**; farblose Kristalle vom Schmp. 44°C (aus Pentan).

$C_{22}H_9ClF_{18}O_6S_2$ (810.9) Ber. C 32.59 H 1.19 *E-2b*: Gef. C 32.6 H 1.32
Z-2b: Gef. C 33.2 H 1.20

c) 0.29 g (15%) *4-Chlorbenzil* (**3b**) vom Schmp. 73°C (Lit.²²⁾ 73°C).

d) 0.69 g (39%) (*Z*)- α,α' -*Bis(4-chlorbenzoyl)stilben* (**5b**), dessen Schmp. und UV-Spektrum mit Literaturangaben²³⁾ übereinstimmen.

2.2. Zur Lösung von 2.00 g (7.8 mmol) **1b** in 50 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. die Lösung von 6.37 g (10.9 mmol) *Nf₂O* und 0.71 g (3.1 mmol) 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan in 45 ml Pentan. Man rührt 12 h, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trennt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an 200 g Kieselgel mit 2500 ml Ether/Petrolether (1:30) auf. Erhaltene Mischfraktionen werden an Lobar-Fertigsäulen weiter aufgetrennt. Man erhält auf diese Weise:

a) 1.58 g (25%) *E-2b*.

b) 3.26 g (52%) *Z-2b*.

c) 60 mg (1%) (*E*)-*1-(4-Chlorphenyl)-1-(nonafluorbutylsulfonyloxy)-2-(1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorbutylsulfonyloxy)-2-phenylethen* (**E-9**) oder (*E*)-*1-(4-Chlorphenyl)-2-(nonafluorbutylsulfonyloxy)-1-(1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorbutylsulfonyloxy)-2-phenylether* (**E-10**); Farblose Kristalle vom Schmp. 94°C (aus Pentan). — Massenspektrum (70 eV): *m/z* = 794 (2%, $M^+ + 1$), 527 (9, $M^+ - SO_2C_4F_8H$), 510 (7, $M^+ - SO_2C_4F_9$).

d) 45 mg (0.7%) *Z-9* (oder *Z-10*), farblose Kristalle vom Schmp. 34°C (aus Pentan).

$C_{22}H_{10}ClF_{17}O_6S_2$ (792.9) Ber. C 33.33 H 1.27 *E-9* (oder *E-10*): Gef. C 33.6 H 1.27
Z-9 (oder *Z-10*): Gef. C 33.4 H 1.23

e) 33 mg (0.5%) *Z-10* (oder *Z-9*) als zähflüssiges, zersetzliches Öl, von dem keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden konnte.

f) 96 mg (5%) *4-Chlorbenzil* (**3b**).

g) 12 mg (0.6%) *1-(4-Chlorphenyl)-2-phenylethandion-2,2'-azin* (**4b**) vom Schmp. 237 bis 239°C (Lit.²¹⁾ 238–239°C).

3. *2-Diazo-2-phenyl-1-(4-tolyl)ethanon* (**1c**) und *Nf₂O*: Zu einer Lösung von 4.00 g (17 mmol) **1c** in 60 ml Dichlormethan tropft man bei –5°C eine Lösung von 9.85 g (17 mmol) *Nf₂O* in 15 ml Pentan. Nach 1.5 h ist die Gasentwicklung beendet. Man läßt auf Raumtemp. kommen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trennt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an 330 g Kieselgel mit 4500 ml Petrolether/Ether (10:1) auf. Hierbei erhaltene Mischfraktionen werden durch Chromatographie an Lobar-Fertigsäulen weiter aufgetrennt. Man erhält auf diese Weise:

a) 1.44 g (11%) (*E*)-*1-Phenyl-2-(4-tolyl)vinylen-bis(nonafluorbutansulfonat)* (**E-2c**): Farblose Kristalle vom Schmp. 118–119°C (aus Pentan).

b) 6.89 g (51%) **Z-2c**; farblose Kristalle vom Schmp. 37 °C (aus Pentan).

$C_{23}H_{12}F_{18}O_6S_2$ (790.4) Ber. C 34.95 H 1.53 **E-2c**: Gef. C 34.8 H 1.62
Z-2c: Gef. C 34.8 H 1.53

c) 55 mg (0.6%) *Bis[2-(nonafluorbutylsulfonyloxy)-2-phenyl-1-(4-tolyl)vinyl]ether (6c)* vom Schmp. 98–100 °C (aus Pentan). – IR (KBr): 1639, 1604, 1572, 1505 (alle w), 1427 (s), 1350 (m), 1253–1232 (vs, br), 1199 (vs, br), 1141 (s), 1123, 1086, 1070, 1030, 1001 (alle m) cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 227 (4.62), 283 nm (4.34). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.27 (s, CH_3), 6.65–7.20 (m, H-aromat.). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = 35.9, 40.8, 51.3 (jeweils CF_2), 81.0 (CF_3).

$C_{28}H_{24}F_{18}O_7S_2$ (998.7) Ber. C 45.7 H 2.42 Gef. C 45.3 H 2.40

d) 17 mg (0.3%) *Phenyl-4-tolylessigsäure-[2-(nonafluorbutylsulfonyloxy)-2-phenyl-1-(4-tolyl)vinylester] (7c)*: Farblose Kristalle vom Schmp. 119–121 °C (aus Pentan). – IR (KBr): 1753 (s, C=O), 1510 (w), 1443 (w), 1418 (s), 1350 (w), 1331 (w), 1240 (vs, br), 1208 (s), 1193 (s), 1140 (s), 1122 (m), 1099 (vs), 1081 (m), 1063 (w), 1031 (m) cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 227 (4.55), 273 nm (4.16). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.22 (s, CH_3), 2.28 (s, CH_3), 5.27 (s, CH-Methin), 6.83 und 7.08 (jeweils Zentrum eines AA'BB'-Systems), 7.26 (m, 10H-aromat.). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = 36.0, 40.9, 51.4 (jeweils CF_2), 81.2 (CF_3).

$C_{34}H_{25}F_9O_5S$ (716.6) Ber. C 56.99 H 3.52 Gef. C 56.8 H 3.41

e) 0.46 g (12%) **4-Methylbenzil (3c)** vom Schmp. 27 °C (Lit.²²) 31 °C).

4. 2-Diazo-1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethanon²⁴ (**1d**) und Nf_2O

4.1. Zur Lösung von 4.00 g (15.9 mmol) **1d** in 70 ml Dichlormethan tropft man bei –10 °C die Lösung von 9.30 g (15.9 mmol) Nf_2O in 15 ml Pentan. Nach 4 h läßt man auf Raumtemp. kommen, gibt zur stark sauren Lösung 0.5 g Natriumcarbonat, entfernt das Lösungsmittelgemisch i. Vak., versetzt den Rückstand mit 40 ml Dichlormethan und trennt das darin unlösliche unumgesetzte Nf_2O ab (3.25 g, 35%). Man entfernt das Lösungsmittel erneut und trennt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an 240 g Kieselgel mit Chloroform auf:

a) 2.66 g (21%) (*E*)- und (*Z*)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylvinyl-bis(nonafluorbutansulfonat) (**E,Z-2d**) im Verhältnis 1:5.3 (1H -NMR-spektroskopisch). Durch erneute Flash-Chromatographie an 1600 g Kieselgel mit Pentan/Ether (10:1) läßt sich das Gemisch auftrennen:

α) 0.39 g (3%) **E-2d** vom Schmp. 110 °C (aus Pentan).

β) 1.39 g (11%) **Z-2d** vom Schmp. 46 °C (aus Pentan).

b) 0.12 g eines Öls, das sich bei versuchter Isolierung zersetzte.

c) 0.18 g eines Substanzgemisches (dünnenschichtchromatographisch mindestens 6 Verbindungen), aus dem sich lediglich 16 mg (0.5%) α,α' -Bis(4-methoxybenzoyl)stilben (**5d**) vom Schmp. 170 °C (Lit.²⁵) 176 °C für das *Z*-Isomere) isolieren ließen.

d) 0.28 g (5%) (*4-Methoxyphenyl*)phenylessigsäure-[1-(4-methoxyphenyl)-2-(nonafluorbutylsulfonyloxy)-2-phenylvinylester] (**7d**) vom Schmp. 125 °C (aus Pentan). – IR (KBr): 1751 (s, C=O), 1607 (s), 1578 (w), 1511 (s), 1451 (m), 1442 (m), 1419 (s), 1350 (m), 1327 (m), 1296 (s), 1253 (vs, br), 1240 (vs, br), 1209 (s), 1191 (s, br), 1139 (s), 1122 (m), 1100 (s), 1080 (m), 1067 (m), 1031, 1021, 1000 cm^{-1} (alle m). – UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 208 (4.53), 229 (4.50), 293 nm (4.15). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.69 und 3.75 (jeweils s, OMe), 5.31 (s, H-Methin), 6.59 und 6.94 (AA'BB'), 6.86 und 7.24 (AA'BB'), 7.30 (s, 10H-aromat.). – ^{19}F -NMR ($CDCl_3$): δ = 36.1, 41.1, 51.5 (jeweils CF_2), 81.1 (CF_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 55.34 (OMe), 55.42 (OMe), 55.93 (>CH); 114.04, 114.45, 114.34, 123.52, 127.81, 129.00, 129.17,

129.51, 130.01, 130.09, 130.38, 130.68, 130.90, 131.00 (Aromaten-C); 138.19 und 142.99 (Olefin-C); 159.56 und 161.05 (COMe); 170.11 (C=O).

$C_{34}H_{25}F_9O_7S$ (748.6) Ber. C 54.55 H 3.36 Gef. C 54.5 H 3.36

e) 0.37 g (10%) 4-Methoxybenzil (**3d**), Schmp. 61 °C (Lit.²⁶) 62–63 °C).

4.2. 4.00 g (15.9 mmol) **1d** und 6.00 g (10.3 mmol) Nf_2O werden wie vorstehend umgesetzt. Eine analoge Aufarbeitung liefert:

a) 2.08 g (16%) eines Gemisches von *E*- und *Z*-**2d** im Verhältnis 1:5 (¹H-NMR-spektroskopisch), das an einer Lobar-Fertigsäule mit 800 ml Ether/Pentan (1:10) aufgetrennt wird:

α) 0.33 g (3%) *E*-**2d**.

β) 1.17 g (10%) *Z*-**2d**.

b) 88 mg (1.1%) Bis[1-(4-methoxyphenyl)-2-(nonafluorbutylsulfonyloxy)-2-phenylvinyl]-ether (**6d**) als farblose Kristalle vom Schmp. 103 °C (aus Ether/Pentan). – IR (KBr): 1640 (w), 1607 (s), 1572 (w), 1510 (s), 1463 (w), 1429 (s), 1549 (m), 1300 (m), 1241 (br, vs); 1220, 1200, 1176, 1145 (alle s); 1129, 1090, 1062, 1030, 1011 cm^{-1} (alle m). – UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 203.5 (4.71), 230.5 (4.57), 292.5 nm (4.35). – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.72 (s, OMe), 6.61 und 6.80 (AA'BB'), 7.17 („s“, Ph). – ¹⁹F-NMR ($CDCl_3$): δ = 35.9, 40.9, 51.3 (jeweils CF_2), 81.0 (CF_3).

c) 0.21 g (4%) **7d**.

d) 0.49 g (13%) **3d**.

4.3. Zur Lösung von 0.50 g (2.0 mmol) **1d** in 15 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. die Lösung von 1.39 g (2.4 mmol) Nf_2O und 0.18 g (0.8 mmol) 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan in 5 ml Pentan. Nach 4 h ist die Gasentwicklung beendet. Zur Entfernung polymerer Anteile wird die Reaktionslösung einer Flash-Chromatographie an 40 g Kieselgel unterworfen (1000 ml Chloroform). Anschließend wird das Produktgemisch an einer Lobar-Säule mit Ether/Petrolether (30–75 °C) (1:4) aufgetrennt. Man erhält nacheinander: a) 63 mg (4%) *E*-**2d**; b) 0.26 g (16%) *Z*-**2d**; c) 57 mg (12%) **3d**.

5. 2-Diazo-1,2-bis(4-methoxyphenyl)ethanon²⁷ (**1e**) und Nf_2O

5.1. Zur Lösung von 4.00 g (14.2 mmol) **1e** in 60 ml Dichlormethan werden bei –15 °C 8.25 g (14.2 mmol) Nf_2O in 20 ml Pentan getropft. Nach 1.5 h läßt man auf Raumtemp. kommen und neutralisiert die saure Lösung mit Natriumcarbonat. Man filtriert, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert aus dem Rückstand 2.30 g (28%) unumgesetztes Nf_2O mit Pentan. Das verbleibende Produktgemisch wird durch Flash-Chromatographie an 250 g Kieselgel mit Petrolether/Ether (3:2) aufgetrennt. Erhaltene Mischfraktionen werden an Lobar-Säulen quantitativ getrennt. Man erhält so:

a) 86 mg (0.7%) (*E*)-1,2-Bis(4-methoxyphenyl)vinylen-bis(nonafluorbutansulfonat) (*E*-**2e**) vom Schmp. 115–116 °C (aus Pentan/Ether).

b) 0.48 g (4%) *Z*-**2e** vom Schmp. 78 °C (Zers.) (aus Pentan).

$C_{24}H_{14}F_{18}O_8S_2$ (836.5) Ber. C 34.46 H 1.69 *E*-**2e**: Gef. C 34.2 H 1.45

Z-**2e**: Gef. C 34.4 H 1.57

c) 45 mg (1.3%) Tetrakis(4-methoxyphenyl)furan (**8**) vom Schmp. 216 °C (aus Toluol/Ether). – IR (KBr): 1610, 1594, 1576, 1565 (alle w), 1511 (s), 1497 (s), 1457 (w), 1434 (w), 1292 (m), 1283 (m), 1247 (s, br), 1171 (m), 1103 (w), 1031 cm^{-1} (m). – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 3.78 (s, OMe), 6.70–7.57 (zwei AA'BB'-Systeme). – Massenspektrum (70 eV): m/z =

492 (100%, M⁺), 477 (16, M⁺ – Me), 357 (20, M⁺ – MeOC₆H₄CO), 135 (51), 107 (7), 92 (8), 77 (12). C₃₂H₂₈O₅ (492.6) Ber. C 78.02 H 5.73 Gef. C 77.6 H 5.80

d) 0.72 g (19%) *Anisil* (**3e**) vom Schmp. 132 °C (Lit.²⁸) 133 °C).

e) 0.58 g (16%) *4,4'-Dimethoxy- α,α' -bis(4-methoxyphenyl)stilben* (**5e**, Konfiguration nicht geklärt) als farblose Kristalle vom Schmp. 184–185 °C. – UV (Ethanol): λ_{max} (log ϵ) = 228 (4.38), 290 nm (4.47). – IR (KBr): 1660 (s), 1609 (s), 1583 (m), 1519 (s), 1463 (m), 1451 (w), 1430 (m), 1330 (m), 1313 (m), 1292 (s), 1259 (vs, br), 1176 (s), 1120 (m), 1038 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.77 (s, OMe), 3.83 (s, OMe), 6.74 und 7.14 (AA'BB'), 6.80 und 7.88 (AA'BB'). C₃₂H₂₈O₆ (508.6) Ber. C 75.58 H 5.55 Gef. C 74.5 H 5.66

f) 0.17 g (5%) *Anisil-azin* (**4e**) vom Schmp. 164–166 °C (Lit.²⁹) 164 °C).

5.2. Zur auf –15 °C gekühlten Lösung von 2.00 g (7.1 mmol) **1e** in 50 ml Dichlormethan tropft man die Lösung von 4.96 g (8.5 mmol) Nf₂O und 0.65 g (2.8 mmol) 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan in 10 ml Pentan. Nach 1.5 h ist die Stickstoff-Entwicklung abgeklungen. Man läßt auf Raumtemp. kommen und rührt noch 30 min. Die dunkle Reaktionslösung wird dann einer Flash-Chromatographie an 100 g Kieselgel (Chloroform als Eluens) unterworfen, um Ammoniumsalz und polymeres Material abzutrennen. Das Eluat wird eingengt und der Rückstand an einer Lobar-Säule mit Ether/Petrolether (1:2 bis 2:1) aufgetrennt. Man erhält: a) 53 mg (1%) *E-2e*; b) 0.60 g (10%) *Z-2e*; c) 0.28 g (15%) **3e**; d) 30 mg (1.7%) **5e**; e) 26 mg (1.4%) **4e**.

6. *Diazodiphenylmethan*³⁰ und *Tf₂O*: Zur auf –30 °C gekühlten Lösung von 2.00 g (10.3 mmol) Diazodiphenylmethan in 40 ml Dichlormethan tropft man 2.90 g (10.3 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 15 ml Dichlormethan. Nach 3 h ist die Gasentwicklung beendet. Man entfernt das Lösungsmittel und überschüssiges Anhydrid i. Vak. und trennt den Rückstand an Kieselgel mit Chloroform/Petrolether (1:1) auf: a) 0.30 g (18%) Tetraphenylethylen; b) 0.20 g (11%) Benzophenon; c) 1.30 g (70%) Benzophenon-azin. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Schmelzpunkts- und spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben.

7. *Diazodiphenylmethan*³⁰ und *Nf₂O*: Zur Lösung von 1.00 g (5.2 mmol) Diazodiphenylmethan in 20 ml Dichlormethan tropft man die Lösung von 3.00 g (5.2 mmol) Nf₂O und 2.33 g 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan in 20 ml Pentan. Nach 19 h ist die Reaktion beendet; man entfernt das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. und destilliert überschüssige Base bei 0.05 Torr/90 °C im Kugelrohr ab. Der Rückstand wird in 30 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung zur Entfernung von gebildetem Ammoniumsalz mit 4 × 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand liefert nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluens Chloroform/Petrolether (1:2)): a) 0.13 g (15%) Tetraphenylethylen; b) 0.23 g (25%) Benzophenon; c) 0.46 g (49%) Benzophenon-azin.

CAS-Registry-Nummern

1a: 3469-17-8 / **1b**: 3493-18-3 / **1c**: 3493-16-1 / **1d**: 3580-75-4 / **1e**: 18627-14-0 / (*E*)-**2a**: 101315-29-1 / (*Z*)-**2a**: 101315-30-4 / (*E*)-**2b**: 101315-31-5 / (*Z*)-**2b**: 101315-32-6 / (*E*)-**2c**: 101315-33-7 / (*Z*)-**2c**: 101315-34-8 / (*E*)-**2d**: 101315-35-9 / (*Z*)-**2d**: 101315-36-0 / (*E*)-**2e**: 101315-37-1 / (*Z*)-**2e**: 101315-38-2 / **3a**: 134-81-6 / **3b**: 22711-23-5 / **3c**: 2431-00-7 / **3d**: 22711-21-3 / **3e**: 1226-42-2 / **4b**: 31464-86-5 / **4e**: 54656-00-7 / **5b**: 101315-39-3 / **5d**: 30804-35-4 / **5e**: 92844-66-1 / **6c**: 101315-40-6 / **6d**: 101315-41-7 / **7c**: 101315-42-8 / **7d**: 101315-

43-9 / 8: 99648-41-6 / (E)-9: 101315-44-0 / (Z)-9: 101315-46-2 / (E)-10: 101315-45-1 / (Z)-10: 101315-47-3 / Nf_2O : 36913-91-4 / 3-(Diisobutylamino)-2,4-dimethylpentan: 54561-96-6

- ¹⁾ G. Maas und W. Lorenz, *J. Org. Chem.* **49**, 2273 (1984).
²⁾ H. Suzuki, *Electron Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, S. 306, Academic Press, New York 1967.
³⁾ W. Lorenz und G. Maas, Veröffentlichung in Vorbereitung.
⁴⁾ W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron* **26**, 5557 (1970).
⁵⁾ Zur Alkylierbarkeit sterisch gehinderter tertiärer Amine mit Fluorsulfonsäure-methylester (als Hinweis auf die nucleophilen Eigenschaften) siehe G. Wieland und G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 2178.
⁶⁾ ^{6a)} R. A. More O'Ferrall, *Adv. Phys. Org. Chem.* **5**, 331 (1967). — ^{6b)} M. Regitz, *Diazoalkane*, Kap. 3, Thieme, Stuttgart 1977. — ^{6c)} M. Regitz und G. Maas, *Diazo Compounds — Properties and Synthesis*, Kap. 3, Academic Press, im Druck.
⁷⁾ P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian und J. Hassdenteufel, *Synthesis* **1982**, 85.
⁸⁾ Die Umsetzung von **1c** mit TiF_2O (CH_2Cl_2 , -20°C) liefert 7% (E)-1-Phenyl-2-(4-tolyl)-vinylen-bis(trifluormethansulfonat), 56% des Z-Isomeren und 5% 4-Methylbenzil: W. Lorenz, geplante Dissertation.
⁹⁾ Solche Reaktionen sind von stabilen Alkendiazonium-Salzen bekannt, siehe K. Bott in *The Chemistry of Functional Groups* (Hrsg. S. Patai und Z. Rappoport), Supplement C, Kap. 16, Wiley, New York 1983; I. Szele, M. Tencer und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **66**, 1691 (1983); R. W. Saalfrank, B. Weiß, K. Peters und H. G. v. Schnering, *Chem. Ber.* **118**, 4026 (1985), und dort zitierte vorangehende Arbeiten.
¹⁰⁾ In carbokationischen Prozessen zeigen die hoch-nucleofugen Anionen eine überraschend ausgeprägte Nucleophilie: N. S. Zefirov und A. S. Koz'min, *Acc. Chem. Res.* **18**, 154 (1985).
¹¹⁾ D. Bethell und J. D. Callister, *J. Chem. Soc.* **1963**, 3801.
¹²⁾ H. W. Whitlock jr., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2808 (1962).
¹³⁾ D. Bethell und K. C. Brown, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 895.
¹⁴⁾ Verbindung **14** könnte auch direkt durch $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion am Diazonium-Ion entstehen, das dem Carbenium-Ion **13** vorgeschaltet ist. Bei der H^+ -katalysierten Solvolyse von Aryl(diazomethyl)sulfonen in wäßrigem Medium ist der analoge Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend¹⁵⁾. Die geringe Nucleophilie der Anionen TiO^- und NiO^- spricht jedoch gegen einen solchen Mechanismus. Eine Verbindung vom Typ **14** ($\text{SO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ statt SO_2R , und $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ -(4) statt OSO_2R) ist bekannt. Ihre Fragmentierung, die u. a. Formaldehyd liefert, erfolgt erst bei der Reaktion mit Methanolat-Ionen: C. Y. Meyers, D. H. Hua und N. J. Peacock, *J. Org. Chem.* **45**, 1719 (1980).
¹⁵⁾ ^{15a)} J. B. F. N. Engberts und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **84**, 165 (1965); *Tetrahedron* **24**, 1737 (1968). — ^{15b)} J. B. F. N. Engberts, G. Zuidema, B. Zwanenburg und J. Strating, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 641 (1969).
¹⁶⁾ G. B. R. de Graaff und G. van de Kolk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **79**, 48 (1960).
¹⁷⁾ M. Regitz und H.-G. Adolph, *Chem. Ber.* **101**, 3604 (1968); *Liebigs Ann. Chem.* **723**, 47 (1969).
¹⁸⁾ L. R. Subramanian und M. Hanack, *Chem. Ber.* **105**, 1465 (1972).
¹⁹⁾ W. C. Still, *J. Org. Chem.* **43**, 2933 (1978).
²⁰⁾ H. Morrison, S. Danishefsky und P. Yates, *J. Org. Chem.* **26**, 2617 (1961).
²¹⁾ W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron* **26**, 5557 (1970).
²²⁾ H. H. Hatt, A. Pilgrim und W. J. Hurrin, *J. Chem. Soc.* **1936**, 93.
²³⁾ R. E. Lutz und W. I. Welstead, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 755 (1963).
²⁴⁾ W. Jugelt, *Z. Chem.* **5**, 455 (1965).
²⁵⁾ W. Ried und R. Lantzsch, *Chem. Ber.* **104**, 679 (1971).
²⁶⁾ C. R. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1596 (1929).
²⁷⁾ H. Droscher und E. F. Jenny, *Helv. Chim. Acta* **51**, 643 (1968).
²⁸⁾ J. v. Alphen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **48**, 1199 (1929).
²⁹⁾ J. v. Alphen, *Chem. Ber.* **62**, 3029 (1929).
³⁰⁾ W. R. Bamford und R. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735.

[5/86]