

# Synthese substituierter Ethenyldiazene

Jan Vermehren und Michael Hanack\*

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

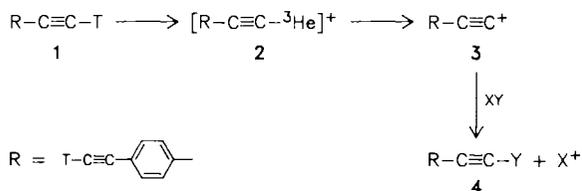
Eingegangen am 2. August 1988

**Keyword:** Diazenes, substituted ethenyl-

*N*-(1-Chlorethenyl)-*N'*-tosyldiazene **5** sind potentielle Vorstufen zur Darstellung von Alkindiazoniumsalzen **6**. Ihre Synthese wird auf einem mehrstufigen Weg ausgehend von substituierten Essigsäuren erreicht. Bei den aromatisch substituierten Vertretern handelt es sich um kristalline, intensiv orangefarbene Verbindungen, die unter Zersetzung oberhalb 100°C schmelzen. Aliphatisch substituierte Verbindungen sind instabil und konnten nicht isoliert werden.

Disubstituierte Carbokationen, z. B. Vinyl- oder Phenylkationen, sind seit längerer Zeit akzeptierte Zwischenstufen chemischer Reaktionen<sup>1)</sup>. Das monosubstituierte Alkinylkation **3** entzog sich jedoch bis vor kurzem selbst dem indirekten Nachweis. Während Vinylkationen außer durch Solvolysereaktionen reaktiver Vinylverbindungen (z. B. Triflate, Nonaflate)<sup>1)</sup> z. B. auch durch Addition eines Protons an Alkine<sup>1)</sup> und Phenylkationen auch durch Umlagerungsreaktionen<sup>2)</sup> erzeugt werden können, ist man zur Bildung des Alkinylkations ausschließlich auf einen S<sub>N</sub>1-artigen Reaktionsverlauf angewiesen. Man muß dabei jedoch die mit 120–130 kcal/mol größere Standardbildungsenthalpie des Alkinylkations **3** (R = H) gegenüber dem Vinyl- bzw. Phenylkation berücksichtigen<sup>3)</sup>, welche Solvolysereaktionen von 1-Alkinylderivaten, z. B. Halogeniden oder Tosylaten, unter Bildung der entsprechenden Alkinylkationen **3** unmöglich machen.

Kürzlich konnten wir über einen ersten Nachweis dieser energiereichen Zwischenstufe berichten<sup>4)</sup>. Der Zerfall des Alkinylkation-Heliumkomplexes **2**, der aus dem tritierten Alkin **1** entsteht, führt zu Produkten, die nur durch einen S<sub>N</sub>1-artigen Reaktionsverlauf über das intermediäre Alkinylkation **3** entstehen können.



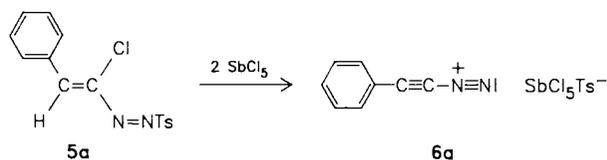
Wir untersuchten auch, ob Alkinylkationen **1** durch Dediazonierung von Alkindiazoniumsalzen mit Stickstoff als besonders guter Abgangsgruppe erzeugt werden können<sup>5)</sup>.

Während eine Reihe von Synthesewegen für Ethendiazoniumsalze von Bott et al. beschrieben sind<sup>6)</sup>, ist der prinzipielle Zugang zu Alkindiazoniumsalzen erst seit unseren Arbeiten gesichert<sup>5)</sup>. Phenylethindiazonium-pentachlorotolyloantimonat (**6a**) läßt sich aus *N*-(1-Chlor-2-phenylethenyl)-*N'*-tosyldiazen (**5a**) durch Umsetzung mit der doppelt molaren Menge Antimonpentachlorid bei –25°C in Lösung erhalten, nicht aber isolieren<sup>5)</sup>.

## Synthesis of Substituted Ethenyldiazenes

*N*-(1-Chloroethenyl)-*N'*-tosyldiazenes **5** are potential precursors to obtain alkyne diazonium salts **6**. Their multistep synthesis starts with substituted acetic acids. The aromatic diazenes **5** are crystalline, intensively orange compounds, which melt above 100°C with decomposition. Aliphatic substituted diazenes **5** are unstable and could not be isolated.

Schema 1



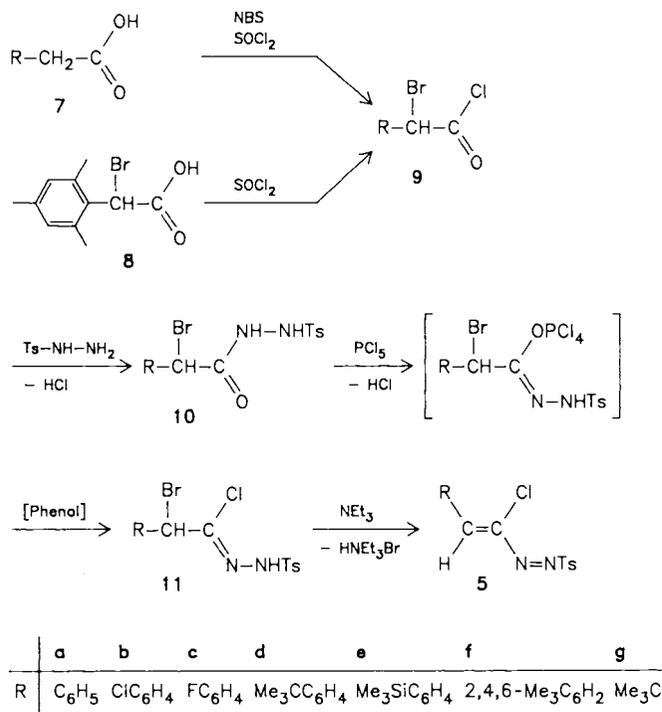
**6a** zeigt, gelöst in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bei –25°C im IR-Spektrum zwei charakteristische Banden bei 2349 (ν<sub>C≡C</sub>) und 2314 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>N≡N</sub>)<sup>7)</sup>. Wie wir berichtet haben<sup>8)</sup>, gelingt die thermische Dediazonierung des Alkindiazoniumsalzes **6a** in Gegenwart von Nucleophilen unter Bildung eines Alkinylkations nicht. Dies ist in Übereinstimmung mit neuen Ab-initio-Berechnungen<sup>9)</sup>.

Es sollte nun geprüft werden, ob der von uns für das Diazoniumsalz **6a** entwickelte Syntheseweg auch zur Darstellung anderer Alkindiazoniumsalze aus neu darzustellenden weiteren Ethenyldiazenen **5** verwendet werden kann.

## Synthese der Ethenyldiazene **5b–g**

Der Zugang zu den Ethenyldiazenen **5b–g** basiert auf der auch für das Diazen **5a** angewandten Reaktionsfolge (Schema 2). Ausgehend von den substituierten Essigsäuren **7b–e** werden die substituierten Bromacetylchloride **9b–e** durch Umsetzung mit NBS und Thionylchlorid erhalten. Die Synthese des mesitylsubstituierten Säurechlorids **9f** gelingt aufgrund der hohen Reaktivität der Methylgruppen gegenüber NBS so nicht. **9f** wird aber leicht aus α-Brom-2,4,6-trimethylmandelsäure (**8**)<sup>10)</sup> und Thionylchlorid gewonnen. 2-Brom-3,3-dimethylbutanoylchlorid (**9g**) erhält man aus 3,3-Dimethylbutansäure, Phosphor und Brom<sup>11)</sup>.

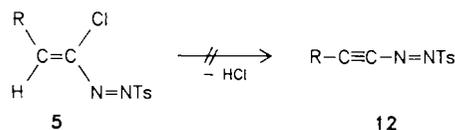
Die Säurehalogenide **9** werden in Dichlormethan mit Tosylhydrazin zu den substituierten 2-Brom-*N'*-tosylacetylhydraziden **10b–g** umgesetzt. Zur Aufnahme des entstehenden Halogenwasserstoffs dient Pyridin und Tosylhydrazin. Die sich anschließende Umsetzung der Hydrazide **10** mit Phos-

Schema 2. Die Phenylreste von **b–e** sind *para*-substituiert

phorpentachlorid ergibt die Acetohydrzonoylechloride **11**. Die für diese Umsetzung notwendige hohe Reaktivität des PCl<sub>5</sub> (eingesetzt wird frisch sublimiertes PCl<sub>5</sub>), führt zu einem partiellen Chlor-Brom-Austausch, so daß die Acetohydrzonoylechloride **11** ein Gemisch der  $\alpha$ -Chlor-Bromderivate sind. Die Abspaltung von Phosphoroxylchlorid aus den primär gebildeten Additionsprodukten erfolgt mit Phenol, wobei das POCl<sub>3</sub> hydrolysiert wird. Die Hydrzonoylechloride **11b–g** sind hydrolyseempfindliche farblose, kristalline Verbindungen, die unter Zersetzung schmelzen.

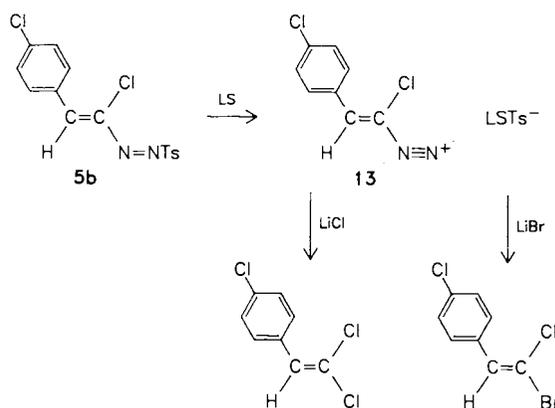
Die aromatisch substituierten Acetohydrzonoylechloride **11b–f** lassen sich durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge Triethylamin in die *N*-(2-Aryl-1-chlorethenyl)-*N'*-tosyldiazene **5b–f** umwandeln. Alle Ethenyltosyldiazene sind intensiv orangefarbige, kristalline Verbindungen mit Schmelzpunkten oberhalb 100°C (unter Zersetzung). Sie addieren schwache Nucleophile wie Wasser langsam, gegenüber Basen sind sie jedoch unbeständig. Deshalb muß bei der Darstellung selbst ein lokaler Überschuß von Triethylamin vermieden werden. Die chromatographische Trennung der (*E*)- und (*Z*)-Isomere gelang in keinem Fall, da sich die Diazene an aktiven Oberflächen zersetzen. Zersetzung erfolgt auch bei Belichtung sowie an Glasoberflächen. Die Isolierung des *tert*-Butyl-substituierten Ethenyldiazens **5g** gelang nicht. Zwar tritt bei Kontakt von **11g** mit Basen auch bei tiefen Temperaturen sofort die intensiv gelbe Farbe der Diazene auf, jedoch konnte **5g** nicht isoliert werden. Beim Einengen der Reaktionslösung verblaßt die Farbe selbst bei Temperaturen unter –40°C. Dieses Verhalten wurde früher auch für das *n*-Butyl-substituierte Ethenyldiazene beobachtet<sup>5)</sup>, d.h. aliphatisch substituierte Ethenyldiazene scheinen nicht stabil zu sein.

Um weitere Ethindiazoniumsalze zu erhalten, wurden die *N*-(2-Aryl)-1-chlorethenyl)-*N'*-tosyldiazene **5b–f** sowohl mit Basen als auch mit starken Lewis-Säuren umgesetzt. Wie bei den Versuchen zur Synthese des Diazoniumsalzes **6a** reagieren **5b–f** mit katalytischen Mengen Base (LDA, MeLi, BuLi, Pyridin, Triethylamin, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) schnell unter Bildung polymerer Produkte. Die Abspaltung von HCl zu den Ethinyldiazenen **12** wurde nicht beobachtet.



Setzt man die Diazene **5** mit Lewis-Säuren um, so reagieren sie bei tiefer Temperatur nur mit sehr starken Säuren. Aluminiumtrichlorid reagiert z.B. mit **5a** erst oberhalb 10°C, einer Temperatur, bei der das Diazoniumsalz **6a** nicht mehr stabil ist. BF<sub>3</sub> oder SbCl<sub>5</sub> reagieren bei tieferer Temperatur, doch konnte trotz breiter Variation der Reaktionsbedingungen nur bei der Umsetzung von **5b** mit Antimonpentachlorid bei –40°C eine stabile Lösung erhalten werden. Diese Lösung zeigt im IR-Spektrum bei –40°C im Dreifachbindungsbereich nur eine Absorption bei 2305 cm<sup>-1</sup>, die der N≡N-Dreifachbindung zugeordnet wird. Die Solvolyse dieser Lösung führt nur zu Produkten, die auf dem in Schema 3 beschriebenen Weg erklärt werden. Die HCl-Eliminierung kann also nicht mit der Abspaltung des Tosylrestes konkurrieren, und man erhält das Ethindiazonium-Ion **13**. Bei allen anderen Untersuchungen wurden keine Bedingungen gefunden, die zu stabilen Lösungen führten. Die säurekatalysierte Polymerisation ist in jedem Fall schneller als die HCl-Eliminierung.

Schema 3



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. J. V. dankt dem Land Baden-Württemberg für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Die Ausbeuten sind nicht optimiert, alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. — Elementaranalysen: CHN Carlo Erba Elemental

Analysen 1104 und 1106, Cl und Br durch mercurimetrische Titration, S titrimetrisch mit Bariumperchlorat, F titrimetrisch mit Cer(III)-chlorid. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-398-IR-Photospektrometer. — <sup>1</sup>H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz), Bruker HFX 90 (90 MHz); TMS oder CHCl<sub>3</sub> als interner Standard. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WH 90 (22 MHz), Bruker WM 400 (100 MHz); CDCl<sub>3</sub> als interner Standard. — Massenspektrum: Varian MAT 711.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bromarylacetylchloride 9b–e:** Man löst 100 mmol der Arylessigsäuren in 100 ml trockenem Tetrachlormethan und gibt 35.7 g (300 mmol) Thionylchlorid zu. Es wird langsam auf 65 °C erwärmt und nach Abklingen der Gasentwicklung 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wird gemeinsam mit CCl<sub>4</sub> abdestilliert und das verbleibende Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. entfernt. Zum erhaltenen Säurechlorid gibt man 300 ml trockenes CCl<sub>4</sub> und 105 mmol NBS und erhitzt unter Rückfluß. Alle 45 min wird eine Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) zugegeben. Man läßt abkühlen, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit eiskaltem CCl<sub>4</sub>. Nach Abdestillieren des CCl<sub>4</sub> wird der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält blaßgelbe, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten.

**Brom(4-chlorphenyl)acetylchlorid (9b):** Ausb. 19.4 g (72%), Sdp. 75–78 °C/0.02 mbar. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 5.5 (s, 1H, CHBr); 7.3 (s, 4H, arom. H). — IR (Film): 830 cm<sup>-1</sup> (m), 1020 (m), 1095 (m), 1410 (m), 1490 (s), 1595 (m, Aryl), 1800 (s, C=O), 2950 (w, C–H).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>BrCl<sub>2</sub>O (267.9) Ber. C 35.82 H 1.87 Halogen 56.30  
Gef. C 36.06 H 2.17 Halogen 56.12

**Brom(4-fluorphenyl)acetylchlorid (9c):** Ausb. 22.14 g (88%), Sdp. 70–72 °C/0.02 mbar. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 5.6 (s, 1H, CHBr); 6.8–7.7 (m, 4H, arom. H).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>BrClFO (251.5)  
Ber. C 38.21 H 2.00 Br + Cl 45.87 F 7.56  
Gef. C 37.89 H 2.12 Br + Cl 45.44 F 7.26

**Brom(4-tert-butylphenyl)acetylchlorid (9d):** Ausb. 16.5 g (57%), Sdp. 94–95 °C/0.02 mbar. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 1.3 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 5.5 (s, 1H, CHBr); 7.3 (s, 4H, arom. H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>BrClO (289.6) Ber. C 49.77 H 4.87 Halogen 39.83  
Gef. C 50.37 H 5.09 Halogen 39.92

**Brom[4-(trimethylsilyl)phenyl]acetylchlorid (9e):** Ausb. 19.8 g (63%), Sdp. 85–88 °C/0.02 mbar. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 0.2 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 5.45 (s, 1H, CHBr); 7.1–7.6 (m, 4H, arom. H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>BrClOSi (305.7)  
Ber. C 43.22 H 4.62 Br + Cl 37.74 Si 9.19  
Gef. C 43.89 H 5.06 Br + Cl 37.27 Si 9.00

**Brom(2,4,6-trimethylphenyl)acetylchlorid (9f):** Man erhitzt 7.7 g (30 mmol) **8**<sup>10)</sup> mit 2.75 ml (35 mmol) Thionylchlorid und 50 ml CCl<sub>4</sub> 30 min unter Rückfluß und destilliert das Lösungsmittel ab. Das gelbe Öl wird im Kugelrohr destilliert und siedet bei einer Ofentemperatur von 120 °C/0.02 mbar. Ausb. 7.75 g (92%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.4 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.5 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>); 6.1 (s, 1H, CHBr); 6.9 (s, 2H, arom. H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.8; 20.8; 51.3; 128.7; 130.4; 137.3; 139.9; 167.6.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>BrClO (275.6)  
Ber. C 47.94 H 4.39 Br + Cl 41.85  
Gef. C 43.28 H 4.65 Br + Cl 41.36

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tosylhydrazine 10

**Methode A:** Man löst 18.6 g (100 mmol) Tolylsulfonylhydrazin in 300 ml trockenem Dichlormethan und tropft 50 mmol des Säure-

halogenids **9**, gelöst in 60 ml Dichlormethan, zu. Man rührt noch 30 min, saugt das ausgefallene Tosylhydrazin-hydrochlorid ab, wäscht es mit Dichlormethan und fällt das Hydrazid **10** durch langsames Zutropfen von trockenem Petrolether (30–35 °C) aus. Man saugt ab und trocknet bei 40 °C im Vakuum.

**Methode B:** Man löst 7.45 g (40 mmol) Tolylsulfonylhydrazin in 250 ml trockenem Dichlormethan und tropft eine Lösung von 40 mmol Pyridin und 40 mmol des Säurechlorids **9** in 50 ml Dichlormethan zu. Danach wird 30 min gerührt und zweimal mit 0.2 N HCl ausgeschüttelt. Die organische Phase wird kurz mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und zum Kristallisieren ca. 12 h in den Kühlschrank gestellt. Es wird abgesaugt und bei 40 °C i. Vak. getrocknet.

**2-Brom-2-(4-chlorphenyl)-N'-tosylacetylhydrazid (10b):** Methode B, Ausb. 18.3 g (87%), Schmp. 201–202 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.6 (s, 1H, CHBr); 7.1–7.8 (m, 4H, arom. H); 7.5 (s, 4H, arom. H); 10.1 (s, 1H, NH); 10.8 (s, 1H, NH). — IR (KBr): 1085 cm<sup>-1</sup> (m), 1155 (s, SO<sub>2</sub>), 1340 (s, SO<sub>2</sub>), 1490 (m), 1600 (m, Aryl), 1680 (s, C=O), 3140 (m, NH), 3300 (m, NH).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (417.7)  
Ber. C 43.13 H 3.38 N 5.71 S 7.68 Halogen 27.62  
Gef. C 44.27 H 3.59 N 5.30 S 7.98 Halogen 26.86

**2-Brom-2-(4-fluorphenyl)-N'-tosylacetylhydrazid (10c):** Methode B, Ausb. 18 g (89%), Schmp. 193–194 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.35 (s, 1H, CHBr); 6.7–7.6 (m, 8H, arom. H); 9.8 (s, 1H, NH); 10.6 (s, 1H, NH). — IR (KBr): 1085 cm<sup>-1</sup> (m), 1155 (s, SO<sub>2</sub>), 1230 (s, C–F), 1345 (s, SO<sub>2</sub>), 1510 (s), 1605 (m, Aryl), 1680 (s, C=O), 3130 (m, NH), 3300 (s, NH).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>BrFN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (401.3)  
Ber. C 44.90 H 3.52 Br 19.91 F 4.74 N 6.98 S 7.99  
Gef. C 45.43 H 3.60 Br 19.95 F 4.76 N 6.94 S 7.78

**2-Brom-2-(4-tert-butylphenyl)-N'-tosylacetylhydrazid (10d):** Methode A, Ausb. 18.30 g (83%), Schmp. 95 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton/TMS): δ = 1.40 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.40 (s, 1H, CHBr); 6.9–7.7 (s, 8H, arom. H); 9.90 (s, 1H, NH); 10.60 (s, 1H, NH). — IR (KBr): 1090 cm<sup>-1</sup> (m), 1155 (s, SO<sub>2</sub>), 1345 (s, SO<sub>2</sub>), 1600 (m, Aryl), 1690 (s, C=O), 2980 (m, C–H), 3060 (m, NH), 3280 (m, NH).

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (439.4)  
Ber. C 51.94 H 5.28 Br 19.19 N 6.38 S 7.30  
Gef. C 51.53 H 5.87 Br 21.11 N 6.54 S 7.98

**2-Brom-2-[4-(trimethylsilyl)phenyl]-N'-tosylacetylhydrazid (10e):** Methode A, Ausb. 10.5 g (63%), Schmp. 113 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 0.4 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.7 (s, 1H, CHBr); 7.0–7.9 (m, 8H, arom. H); 10.1 (s, 1H, NH); 10.9 (s, 1H, NH). — IR (KBr): 835 cm<sup>-1</sup> (m), 1085 (w), 1160 (s, SO<sub>2</sub>), 1245 (m), 1340 (s, SO<sub>2</sub>), 1400 (m), 1595 (m, Aryl), 1685 (s, C=O), 2975 (m, C–H), 3060 (m, NH), 3280 (m, NH).

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SSi (455.4)  
Ber. C 47.47 H 5.09 Br 17.54 N 6.15 S 7.04  
Gef. C 47.99 H 5.29 Br 18.65 N 6.32 S 7.13

**2-Brom-N'-tosyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)acetylhydrazid (10f):** Methode B, Ausb. 13.6 g (64%), Schmp. 186 °C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.1 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2.25 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.75 (s, 1H, CHBr); 6.65 (s, 2H, arom. H); 7.0–7.7 (m, 4H, arom. H); 9.5 (s, 1H, NH); 9.8 (s, 1H, NH). — IR (KBr): 810 cm<sup>-1</sup> (m), 1085 (m), 1155 (s, SO<sub>2</sub>), 1335 (s, SO<sub>2</sub>), 1520 (m), 1595 (m, Aryl), 1720 (s, C=O), 2970 (w, C–H), 3190 (s, NH), 3360 (m, NH).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (425.3)  
Ber. C 50.83 H 5.00 Br 18.79 N 6.59 S 7.54  
Gef. C 51.65 H 5.06 Br 18.99 N 6.63 S 7.86

**2-Brom-3,3-dimethyl-*N'*-tosylbutanohydrazid (10g):** Methode A, Ausb. 16 g (87%), Schmp. 172–173°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.5 [s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.5 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.1 (s, 1H, CHBr); 7.3–7.7 (m, 4H, arom. H); 10.0 (s, 1H, NH); 10.3 (s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO) δ = 21.0; 26.5; 34.3; 57.9; 127.8; 129.3; 136.1; 143.2; 166.4. – IR (KBr): 710 cm<sup>-1</sup> (s), 810 (m), 1085 (m), 1165 (s, SO<sub>2</sub>), 1340 (s, SO<sub>2</sub>), 1400 (s), 1530 (m), 1595 (m, Aryl), 1655 (s, C=O), 2950 (m, C–H), 3040 (w, C–H), 3190 (s, N–H), 3280 (m, N–H).

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (363.3)

Ber. C 42.98 H 5.27 Br 22.00 N 7.71 S 8.83

Gef. C 42.09 H 5.22 Br 23.01 N 7.79 S 8.57

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Acetohydrazonoylchloride 11:** Zu 10 mmol des Säurehydrazids **10** in 50 ml trockenem Dichlormethan gibt man unter Stickstoff 2.09 g (10 mmol) frisch sublimiertes Phosphorpentachlorid. Man rührt solange bei Raumtemp., bis die HCl-Entwicklung beendet ist, erhitzt 30 min unter Rückfluß, läßt abkühlen und tropft dann 30 mmol Phenol in 10 ml Dichlormethan zu. Man erhitzt noch 30 min unter Rückfluß, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Niederschlag oder das Öl in trockenem Dichlormethan auf und tropft sehr langsam trockenen Petrolether (30–35°C) bis zum doppelten Volumen zu. Nach Auskristallisieren im Eisschrank wird unter Stickstoff abgesaugt und bei 40°C bei 10<sup>-2</sup> mbar getrocknet. Die gefundenen Werte der Elementaranalysen stimmen mit den berechneten schlecht überein, da immer ein partieller Brom-Chlor-Austausch stattfindet.

**2-Brom-(2-(4-chlorphenyl)-*N*-tosylacetohydrazonoylchlorid (11b):** Ausb. 2.87 g (65%), Schmp. 149°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.72 (s, 1H, CHBr); 7.27–7.79 (m, 8H, arom. H); 8.06 (s, 1H, NH). – IR (KBr): 670 cm<sup>-1</sup> (s), 890 (s), 1060 (m), 1165 (s, SO<sub>2</sub>), 1345 (s, SO<sub>2</sub>), 1390 (m), 1490 (m), 1600 (m, Aryl), 1625 (m, C=N), 2970 (w, C–H), 3060 (w, C–H), 3190 (s, N–H).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (436.2)

Ber. C 41.31 H 3.04 N 6.43 S 7.35 Halogen 34.58

Gef. C 42.98 H 3.11 N 6.57 S 8.14 Halogen 35.71

**2-Brom-2-(4-fluorphenyl)-*N*-tosylacetohydrozonoylchlorid (11c):** Ausb. 2.2 g (52%), Schmp. 152–153°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.7 (s, 1H, CHBr); 7.0–7.8 (m, 8H, arom. H); 8.1 (s, 1H, NH). – IR (KBr): 650 cm<sup>-1</sup> (s), 1090 (w), 1150 (s, SO<sub>2</sub>), 1335 (s, SO<sub>2</sub>), 1490 (m), 1585 (m, Aryl), 1610 (m, C=N), 3140 (s, N–H).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>BrClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (419.7)

Ber. C 42.97 H 3.12 Br + Cl 27.49 F 4.52 N 6.68 S 7.64

Gef. C 44.51 H 3.12 Br + Cl 28.37 F 3.70 N 6.57 S 7.61

**2-Brom-2-(4-*tert*-butylphenyl)-*N*-tosylacetohydrazonoylchlorid (11d):** Ausb. 2.05 g (44%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3 (s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.4 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 6.1 (s, 1H, CH-Hal); 7.2–7.8 (m, 8H, arom. H); 9.9 (s, 1H, NH). – IR (KBr): 660 cm<sup>-1</sup> (s), 875 (m), 1045 (m), 1130 (s, SO<sub>2</sub>), 1350 (m, SO<sub>2</sub>), 1390 (s), 1595 (m, Aryl), 1615 (m, C=N), 2870 (w), 2960 (m, C–H), 3220 (m, N–H).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (457.8)

Ber. C 49.89 H 4.84 N 6.12 S 7.00 Hal. 25.20

Gef. C 51.62 H 4.98 N 6.24 S 8.40 Hal. 27.12

**α-Brom-*N*-tosyl-2-[4-(trimethylsilyl)phenyl]-acetohydrazonoylchlorid (11e):** Ausb. 2.63 g (55%), Schmp. 113–115°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.4 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.5 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.8 (s, 1H, CHBr); 7.1–8.0 (m, 8H, arom. H); 8.2 (s, 1H, NH). – IR (KBr): 670 cm<sup>-1</sup> (m), 830 (s), 1040 (m), 1170 (s, SO<sub>2</sub>),

1350 (s), 1380 (s, SO<sub>2</sub>), 1485 (m), 1590 (m, Aryl), 1610 (m, C=N), 2950 (m, C–H), 3220 (m, N–H).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SSi (473.9)

Ber. C 45.62 H 4.68 N 5.91 S 6.76 Halogen 24.32

Gef. C 47.35 H 5.31 N 5.84 S 6.74 Halogen 26.27

**2-Brom-*N*-tosyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)acetohydrazonoylchlorid (11f):** Ausb. 3.40 g (76%), Schmp. 168°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.20 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2.35 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 5.9–6.0 (2 s, 1H, CH-Hal); 6.85 (s, 2H, arom. H); 7.25–7.95 (m, 4H, arom. H); 8.15 (s, 1H, NH). – IR (KBr): 670 cm<sup>-1</sup> (m), 1020 (m), 1170 (s, SO<sub>2</sub>), 1380 (s, SO<sub>2</sub>), 1595 (m, Aryl), 2900–2980 (w, C–H), 3220 (m, N–H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (443.8)

Ber. C 48.70 H 4.54 N 6.31 S 7.22 Halogen 25.99

Gef. C 52.98 H 4.95 N 5.87 S 6.50 Halogen 18.34

**2-Brom-3,3-dimethyl-*N*-tosyl-butanothydrazonoylchlorid (11g):** Ausb. 2.88 g (75%), Schmp. 142–144°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 [s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 4.52 (s, 1H, CHBr); 7.27–7.85 (m, 4H, arom. H); 8.12 (s, 1H, NH). – IR (KBr): 670 cm<sup>-1</sup> (m), 735 (m), 880 (m), 1050 (s), 1170 (s, SO<sub>2</sub>), 1350 (m), 1380 (s, SO<sub>2</sub>), 1595 (m, Aryl), 1605 (m, C=N), 2950 (m, C–H), 3180 (s, N–H).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>BrClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (381.7)

Ber. C 40.91 H 4.75 N 7.33 S 8.40 Halogen 30.22

Gef. C 40.99 H 4.92 N 7.15 S 8.00 Halogen 29.10

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der *N*-(2-Aryl-1-chloretphenyl)-*N'*-tosyldiazene 5:** Man löst 5.0 mmol des Hydrazonoylchlorids **11** in 200 ml trockenem Ether und tropft unter Stickstoff langsam bei Raumtemp. die äquimolare Menge (0.51 g) Triethylamin in 20 ml Ether zu. Es wird noch 20 min gerührt und das entstandene Triethylammoniumbromid unter Stickstoff abgesaugt (G3). Das klare, orangefarbene Filtrat wird unter Stickstoff bei Raumtemp. auf ca. 5 ml eingengt und im Kühlschrank zum Kristallisieren gebracht. Nach Beendigung der Kristallisation (2 h bis 10 d) wird das Lösungsmittel dekantiert. Die orangefarbenen bis gelben Kristalle werden zweimal mit sehr wenig Ether gewaschen und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet.

***N*-[1-Chlor-2-(4-chlorphenyl)ethenyl]-*N'*-tosyldiazene (5b):** Ausb. 0.88 g (49%), Schmp. 141°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.15 (s, 1H, CH); 7.25–8.05 (m, 4H, arom. H). – IR (KBr): 600 cm<sup>-1</sup> (m), 1070 (s), 1165 (s, SO<sub>2</sub>), 1345 (s, SO<sub>2</sub>), 1430 (m), 1600 (m, Aryl), 2900–2960 (w, C–H), 3060 (w, C–H).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (355.2)

Ber. C 50.73 H 3.41 Cl 19.99 N 7.88 S 9.01

Gef. C 50.07 H 3.35 Cl 19.55 N 7.81 S 9.13

***N*-[1-Chlor-2-(4-fluorphenyl)ethenyl]-*N'*-tosyldiazene (5c):** Ausb. 1.50 g (88%), Schmp. 199°C (Zers.). – MS (FD): M<sup>+</sup> m/z = 338. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.6 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.0–8.3 (m, 9H, CH und arom. H). – IR (KBr): 1080 cm<sup>-1</sup> (s), 1165 (s, SO<sub>2</sub>), 1240 (m), 1350 (s, SO<sub>2</sub>), 1440 (m), 1505 (m), 1600 (s, Aryl), 2920 (w, C–H), 3060 (w, C–H).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (338.8)

Ber. C 53.18 H 3.57 Cl 10.47 F 5.61 N 8.27 S 9.46

Gef. C 52.78 H 3.53 Cl 10.55 F 5.58 N 7.64 S 9.63

***N*-[2-(4-*tert*-Butylphenyl)-1-chloretphenyl]-*N'*-tosyldiazene (5d):** Ausb. 1.62 g (91%), Schmp. 150°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), *E*- und *Z*-Isomere: δ = 1.31 + 1.35 [2 s, 9H, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.48 + 2.55 (2 s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.20–8.25 (m, 9H, CH und arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.8; 30.9; 35.25; 126.1; 129.4; 129.9; 130.9; 132.2; 132.2; 138.35; 145.9; 150.7; 157.0. – IR (KBr): 600 cm<sup>-1</sup> (m),

## Synthese substituierter Ethenyldiazene

820 (m), 1065 (s), 1155 (s, SO<sub>2</sub>), 1340 (s, SO<sub>2</sub>), 1430 (s), 1600 (s, Aryl), 2950 (m, C–H), 3030 (m, C–H).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (376.9)

Ber. C 60.56 H 5.61 Cl 9.40 N 7.43 S 8.49

Gef. C 59.69 H 5.32 Cl 9.63 N 7.03 S 8.38

*N*-[1-Chlor-2-[4-(trimethylsilyl)phenyl]ethenyl]-*N*-tosyldiazene (**5e**): Ausb. 0.85 g (43%), Schmp. 123–124°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.3 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.5 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 7.2–8.1 (m, 9H, CH und arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = –1.34; 21.8; 128.0; 130.0; 130.1; 130.9; 132.3; 133.7; 133.9; 139.2; 146.0. – IR (KBr): 570 cm<sup>-1</sup> (m), 660 (m), 835 (s), 1065 (s), 1160 (s, SO<sub>2</sub>), 1250 (m, C–Si), 1345 (s, SO<sub>2</sub>), 1440 (m), 1590 (m, Aryl), 2950 (m, C–H), 3030 (w, C–H).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si (393.0)

Ber. C 55.00 H 5.38 Cl 9.02 N 7.10 S 8.16

Gef. C 54.14 H 5.62 Cl 8.07 N 6.44 S 8.18

*N*-[1-Chlor-2-(2,4,6-trimethylphenyl)ethenyl]-*N*'-tosyldiazene (**5f**): Ausb. 0.65 g (35%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.20 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2.35 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 6.90 (s, 2H, arom. H); 7.3–8.0 (m, 4H, arom. H); 8.15 (s, 1H, CH). – IR (KBr): 680 cm<sup>-1</sup> (s), 815 (m), 835 (m), 1090 (s), 1170 (s, SO<sub>2</sub>), 1355 (s, SO<sub>2</sub>), 1455 (s), 1595 (m), 1610 (m, Aryl), 2920–3000 (w, C–H).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (362.9)

Ber. C 59.58 H 5.29 Cl 9.77 N 7.72 S 8.84

Gef. C 59.84 H 5.01 Cl 9.47 N 7.98 S 9.12

## CAS-Registry-Nummern

**5b**: 116952-88-6 / **5c**: 116952-89-7 / **5d**: 116952-90-0 / **5e**: 116952-91-1 / **5f**: 116952-92-2 / **5g**: 116952-93-3 / **7b**: 1878-66-6 / **7c**: 405-50-5 / **7d**: 32857-63-9 / **7e**: 5112-65-2 / **8**: 116952-94-4 / **9b**: 52574-79-5 / **9c**: 116952-72-8 / **9d**: 116952-73-9 / **9e**: 116952-74-0 / **9f**: 116952-75-1 / **9g**: 29336-30-9 / **10b**: 116952-76-2 / **10c**: 116952-77-3 / **10d**: 116952-78-4 / **10e**: 116952-79-5 / **10f**: 116952-80-8 / **10g**: 116952-81-9 / **11b**: 116952-82-0 / **11c**: 116952-83-1 / **11d**: 116952-84-2 / **11e**: 116952-85-3 / **11f**: 116952-86-4 / **11g**: 116952-87-5 / H<sub>2</sub>NNHTs: 1576-35-8

<sup>1)</sup> P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, Academic Press, New York 1979.

<sup>2)</sup> W. Holweger, M. Hanack, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3004.

<sup>3)</sup> Y. Ono, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 6985.

<sup>4)</sup> G. Angelini, M. Hanack, J. Vermehren, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1298.

<sup>5)</sup> R. Helwig, M. Hanack, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1008.

<sup>6)</sup> Übersicht in K. Bott, *The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. C (S. Patai, Z. Rappoport, Hrsg.), J. Wiley, London 1983.

<sup>7)</sup> J. Vermehren, *Dissertation*, Universität Tübingen, 1988.

<sup>8)</sup> M. Hanack, J. Vermehren, R. Helwig, R. Glaser in *Studies in Organic Chemistry*, Bd. 31, Physical Organic Chemistry (M. Kobayashi, Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1987.

<sup>9)</sup> R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4237.

<sup>10)</sup> H. Gotthardt, F. Reiter, C. Kromer, *Liebigs. Ann. Chem.* **1985**, 1025.

<sup>11)</sup> A. H. Homeyer, F. C. Whitmore, V. H. Wallingford, *J. Am. Chem. Soc.* **55** (1933) 4209.

[219/88]