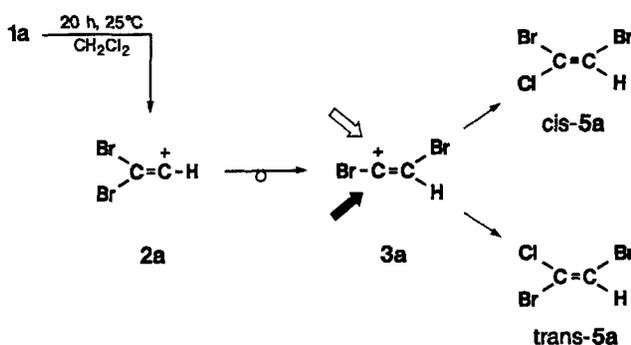


Außerdem wurden die Halbwertszeiten der nach einem Geschwindigkeitsgesetz monomolekularer Reaktionen ablaufenden Stickstoff-Eliminierung aus **1a–d** in Nitrobenzol gemessen. Gemäß dem angegebenen Reaktionsschema zerfallen die Diazonium-Ionen der Salze **1a–d** in die primären 1-Ethenyl-Kationen **2**. Letztere besitzen die Möglichkeit, sich unter Wanderung der Reste R^1 oder R^2 in ein energieärmeres Vinyl-Kation **3** umzulagern.

Der Umlagerungsschritt $2 \rightarrow 3$ wird unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen, d.h. durch die Abwesenheit nucleophiler Reaktionsteilnehmer, begünstigt. Durch Übertragung eines Chlorid-Ions aus dem Anion Y^- auf die Ethenyl-Kationen **2** bzw. **3** resultieren die Endprodukte **4** und **5** der Thermolysereaktion.

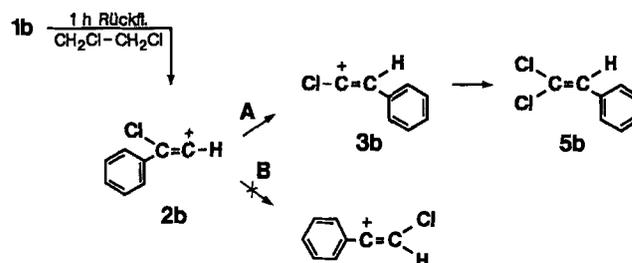
Thermolyse von 1a: Aus der Zersetzung des 2,2-Dibromethylen-diazonium-hexachloroantimonats (**1a**) in Dichlormethan gehen als Hauptprodukte (84%) die isomeren 1,2-Dibrom-1-chlorethylene *cis*- und *trans*-**5a** im Molverhältnis 73:27 hervor.



Die vollständige Umlagerung des primären 2,2-Dibrom-1-ethenyl-Kations (**2a**) in **3a** ist ein eindrucksvoller Beweis für die stabilisierende Wirkung, die Brom am positiv geladenen Kohlenstoffatom ausübt. Weiterhin zeigt die bevorzugte Entstehung des *cis*-Isomeren von **5a** eindeutig, daß der mit dem oberen Pfeil im Formelbild gekennzeichnete Angriff des Chlorid-Ions auf **3a** durch das Brom am benachbarten C-Atom erschwert wird. Ein „verbrücktes Ethenyl-Kation“, das möglicherweise auf dem Wege von **2a** nach **3a** als Zwischenstufe durchlaufen wird, ist somit für die Bildung der Chlor-dibromolefine **5a** ohne Bedeutung.

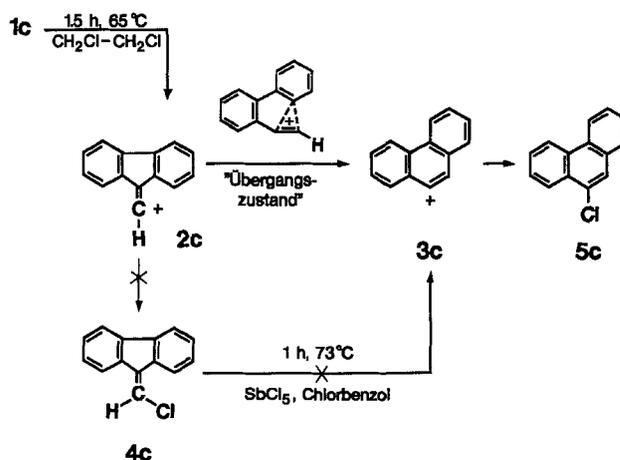
Thermolyse von 1b: Bei der thermischen Spaltung des 2-Chlor-2-phenylethylen-diazonium-hexachloroantimonats

(**1b**) in 1,2-Dichlorethan isoliert man als Hauptprodukt 1,1-Dichlor-2-phenylethylen (**5b**). Die Entstehung anderer Isomere von **5b** wurde nicht beobachtet.



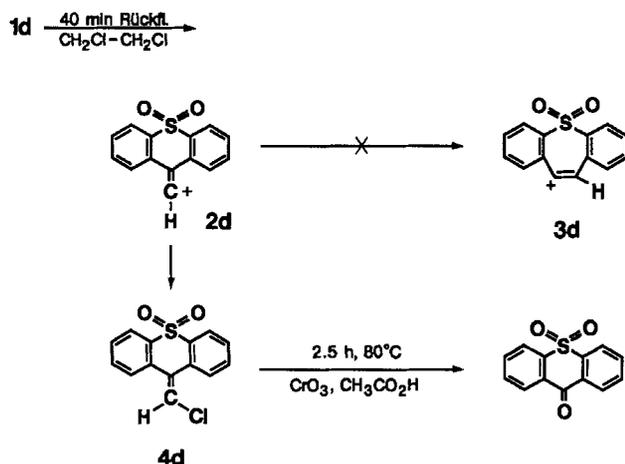
Das in dieser Reaktion aus **1b** zunächst erzeugte 2-Chlor-2-phenylethylenyl-Kation (**2b**) verfügt über die beiden im Formelbild mit A und B angegebenen Umlagerungsmöglichkeiten. Offensichtlich ist die größere Wanderungstendenz des Phenylrests und nicht die bessere Stabilisierung des umgelagerten Ethenyl-Kations dafür entscheidend, daß sich **2b** ausschließlich in das 1-Chlor-2-phenylethylenyl-Kation (**3b**) gemäß Weg A umwandelt und auf diese Weise die Bildung von **5b** bestimmt.

Thermolyse von 1c: Fluorenylidmethandiazonium-hexachloroantimonat (**1c**) liefert bei der Thermolyse eine harzartige Substanz, in der 9-Chlorphenanthren (**5c**) als einzige Komponente (Gehalt 18,4%) gaschromatographisch nachweisbar ist. Mit einem Kontrollexperiment konnte sichergestellt werden, daß sich 9-(Chlormethylen)fluoren (**4c**) unter den vorliegenden Bedingungen nicht in **5c** umwandelt und damit als Reaktionsprodukt des 2,2-(*o,o'*-Biphenyl)-ethenyl-Kations (**2c**) ausscheidet.



Wie im folgenden Abschnitt näher erläutert wird, beruht die Triebkraft der Umlagerung des primären Vinyl-Kations **2c** in das 9-Phenanthryl-Kation **3c** im wesentlichen auf dem Energiegefälle zwischen 9-Methylenfluoren und Phenanthren. Der Schritt von **2c** nach **3c** läßt sich am einfachsten mit einem Übergangszustand deuten (Formelbild), bei dem alle Atome in der Ebene des Ringgerüsts bleiben. Ein solcher Mechanismus der sigmatropen Phenylwanderung wurde kürzlich für die Isocyanid-Cyanid-Umlagerung vorgeschlagen^[13].

Thermolyse von 1d: Im Gegensatz zu den vorhergehenden Beispielen führt die Stickstoff-Eliminierung aus dem Diazoniumsalz **1d** in nahezu quantitativer Ausbeute zu einem Reaktionsprodukt **4d**, das sich von dem primären Ethenyl-Kation **2d** ableitet.



Bei der Interpretation dieses Versuchsergebnisses muß man berücksichtigen, daß der Übergang von **2d** nach **3d** zu einem Vinyl-Kation führen würde, in dem die olefinische Doppelbindung Bestandteil eines siebengliedrigen Ringes ist. Infolgedessen können sich die vom kationischen Kohlenstoff ausgehenden σ -Bindungen in **3d** nicht linear anordnen, wie es eine sp -Hybridisierung verlangt. Weiterhin wird dem Phenylrest am positiv geladenen C-Atom die Möglichkeit genommen, sich um 90°C gegen die Ebene des Siebenringes zu drehen und damit entscheidend zur Mesomeriestabilisierung von **3d** beizutragen. Somit ist es fraglich, ob die Umwandlung von **2d** in **3d** noch mit einem Energiegewinn verbunden ist. Unabhängig davon kommt hinzu, daß die Sulfonylgruppe als Elektronenakzeptor-Substituent die Wanderungstendenz eines Arylrestes stark herabsetzt.

Die Struktur von 9-(Chlormethylen)thioxanthen-*S,S*-dioxid (**4d**) wurde durch Abbau mit Chromtrioxid zu Thioxanthon-*S,S*-dioxid sichergestellt.

Kinetik der Stickstoff-Eliminierung aus **1a–d**

Die Reaktionsprodukte, die bei der thermischen Zersetzung der Diazoniumsalze **1a–d** resultieren, lassen nur im Falle von 9-(Chlormethylen)thioxanthen-*S,S*-dioxid (**4d**) den Schluß zu, daß ein primäres Vinyl-Kation **2d** als Zwischenstufe durchlaufen wird. In den anderen Beispielen bleibt die Frage offen, ob bei der Abspaltung des molekularen Stickstoffs aus **1a–c** zunächst das 2-substituierte 1-Ethenyl-Kation **2** oder ein „verbrücktes“ Vinyl-Kation **6** oder **7** gebildet wird.

Wie Abb. 1 in der gestrichelten Kurve zum Ausdruck bringt, sollte sich diese mit einer niedrigeren Aktivierungsenergie einhergehenden Erzeugung von **6** oder **7** vor allem



in einer Beschleunigung der Thermolysereaktion widerspiegeln.

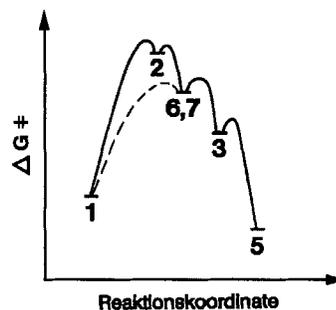


Abb. 1. Energieprofil der N_2 -Eliminierung aus **1a–c**

Um eine Antwort auf die oben gestellte Frage zu finden, wurden die Halbwertszeiten der Thermolyse von **1a–d** in Nitrobenzol bestimmt. Aus den in Tab. 1 zusammengefaßten Versuchsergebnissen läßt sich folgende Rangordnung der thermischen Stabilität für die Diazoniumsalze aufstellen: **1b** > **1c** > **1a** > **1d**.

Tab. 1. Kinetik der Stickstoffabspaltung aus den Diazoniumsalzen **1a–d** und aus Phenanthren-9-diazonium-tetrafluorborat (**8**)

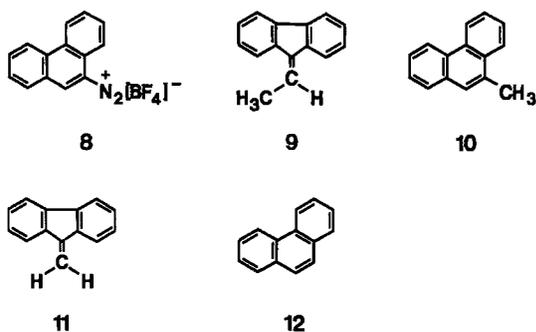
Diazoniumsalz	Reakt.-Temperatur [°C]	Halbwertszeit [min]
1a	25.5	77
	33.0	27
1b	55.2	73
	64.2	26
1c	55.0	30
1d	30.1	35
	35.2	16
8	50.0	24

Auffallend an den kinetischen Messungen ist, daß die Diazoniumverbindung **1d** thermisch am wenigsten beständig ist, obwohl das bei seinem Zerfall gebildete Vinyl-Kation **2d** jegliche Tendenz zur Umlagerung vermissen läßt. Nicht weniger überraschend ist die besondere Thermolysestabilität des 2-Chlor-2-phenylethylendiazonium-Salzes **1b**. Denn das aus letzterem entstehende 2-substituierte 1-Ethenyl-Kation **2b** besitzt einen leicht wandernden Phenylrest, der die Umlagerung von **2b** in das energetisch bevorzugte **3b** bestimmt.

Schließlich verdient das gegenüber **1b** nicht nennenswert weniger stabile 2,2-(*o,o'*-Biphenylyl)ethylendiazoniumhexachloroantimonat (**1c**) eine nähere Betrachtung, weil die mit der Zersetzung dieser Substanz verbundene Umwandlung des primären Vinyl-Kations **2c** in das 9-Phenanthryl-Kation (**3c**) sich durch eine große Enthalpieänderung aus-

zeichnet, die wie folgt abschätzbar ist. Den bei 55 bzw. 50°C gemessenen Halbwertszeiten von **1c** und Phenanthren-9-diazonium-tetrafluorborat (**8**) entsprechen Aktivierungsenergien, die sich um weniger als 0.5 kcal unterscheiden und die deshalb bei der vorliegenden Betrachtung vernachlässigt werden sollen. Somit darf man erwarten, daß das Potentialgefälle zwischen den Carbokationen **2c** und **3c** weitgehend mit dem der Diazonium-Ionen von **1c** und **8** übereinstimmt. Weil eine experimentelle Bestimmung der genannten Enthalpiedifferenz nicht ohne weiteres möglich ist, wurden als Modellsubstanzen die Paare 9-Ethylidenfluoren (**9**)/9-Methylphenanthren (**10**) und 9-Methylenfluoren (**11**)/Phenanthren (**12**) ausgewählt und aus den Standardbildungsenthalpien der Verbindungen **9–12** folgende Energieunterschiede errechnet:

Substrat	ΔH_f° [kcal/mol]	
9	53.3 ^[14]	$\Delta H_f^\circ(\mathbf{9}) - \Delta H_f^\circ(\mathbf{10}) = 11.6$ kcal/mol
10	41.7 ^[15]	
11	62.5 ^[16]	$\Delta H_f^\circ(\mathbf{11}) - \Delta H_f^\circ(\mathbf{12}) = 13.0$ kcal/mol
12	49.5 ^[15]	

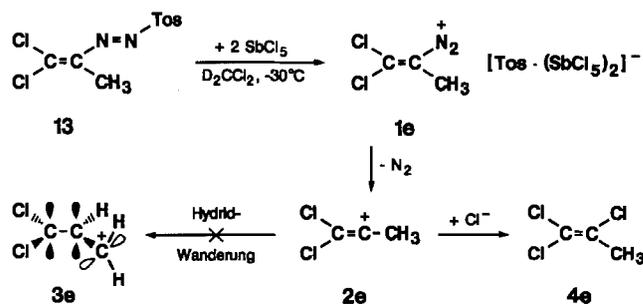


Die auf diesem Wege ermittelten Werte (11.6 bzw. 13.0 kcal/mol) spiegeln aber erst dann das Enthalpiegefälle zwischen **2c** und **3c** wider, wenn man sie um die Differenz der nicht bekannten Resonanzenergien von **1c** und **8** verringert, die durch die Diazoniumgruppen bedingt sind.

Die vorangegangenen Schlußfolgerungen basieren auf der Annahme, daß das primäre Vinyl-Kation **2c** und nicht eine verbrückte Spezies **6** oder **7** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Stickstoff-Eliminierung gebildet wird. Aus den kinetischen Messungen der Zersetzung von **1a–d** ergeben sich aber keine Hinweise auf das Auftreten verbrückter Vinyl-Kationen als Zwischenstufe, welche die Reaktionsgeschwindigkeit kontrolliert. Vielmehr lassen sich die beobachteten Stabilitätsunterschiede der Ethylendiazonium-Salze **1a–d** auf den Einfluß der Substituenten in der 2-Stellung zurückführen. So erhöhen z.B. Arylreste aufgrund ihrer Fähigkeit, mit der Diazoniumgruppe in Resonanz zu treten, die Aktivierungsschwelle für die Freisetzung des molekularen Stickstoffs^[9,10]. Das Ausmaß der von den 2-Substituenten ausgehenden Mesomeriestabilisierung kann an der Lage der Diazovalenzschwingungsbanden von **1** abgelesen werden^[9,10]. Im Sinne dieser Erwartung findet man bei den thermisch beständigsten Verbindungen **1b** und

1c deutlich niedrigere NN-Schwingungsfrequenzen ($\tilde{\nu} = 2204$ bzw. 2210 cm^{-1} ^[9]) als bei **1d** (2226 cm^{-1}).

Im Gegensatz zu den Diazoniumverbindungen **1a–d** sind 1-Alkylethylen-1-diazonium-Ionen unter normalen Bedingungen nur dann existenzfähig, wenn sie stark resonanzstabilisierende Reste in der 2-Stellung besitzen^[9–11]. Etwas abweichend davon ist 1,1-Dichlorpropen-2-diazonium-Salz **1e** eine Substanz, die bei Temperaturen unterhalb -10°C isolierbar wird^[9], weil die stark elektronenziehenden Halogensubstituenten an der olefinischen Doppelbindung die Haftfestigkeit des benachbarten Diazoniumstickstoffatoms signifikant erhöhen. Die in einer Mischung aus Dichlormethan/Nitrobenzol bei -6.5°C gemessene Halbwertszeit von **1e** beträgt 32 min. Um auch die Reaktionsprodukte der Thermolyse von **1e** studieren zu können, ließ man 1,1-Dichlor-2-(*p*-toluolsulfonylazo)-1-propen (**13**) mit Antimonpentachlorid in CD_2Cl_2 bei -30°C reagieren. Das auf diesem Wege gebildete **1e** wurde (ohne Abtrennung) durch Erwärmen auf 25°C zersetzt. Das bei der Verdampfung der Thermolysemischung gewonnene Destillat bestand nur aus Dichlormethan und 1,1,2-Trichlorpropen (**4e**).



Nach dem vorliegenden Befund fehlen dem aus **1e** entstandenen 1,1-Dichlor-2-propenyl-Kation (**2e**) die Möglichkeiten, sich in ein energieärmeres Carbokation umzulagern. So liefert z.B. der mit einer Hydridwanderung verbundene Übergang von **2e** in das Allyl-Kation **3e** offensichtlich nicht die erforderliche Resonanzenergie, weil in **3e** die π -Orbitale der CC-Doppelbindung gegenüber dem (leeren) π -Orbital des Allyl-Kohlenstoffatoms um 90°C verdrillt sind.

Experimenteller Teil

IR: Bruker IFS 66, GC/IR: Bruker IFS 88. – GC/MS: Finnigan MAT 4500. – ^{13}C NMR: Bruker AC 400 (TMS als interner Standard). – ^1H NMR: Bruker AC 270 (TMS als interner Standard). – Elementaranalysen: Heraeus CHNO-Rapid; Cl: Schöniger-Aufschluß. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi 535. – Die Isolierung und Handhabung der Diazoniumsalze **1** erfolgte unter trockenem N_2 .

1. Synthese der Diazoniumverbindungen **1**

Für **1b** und **1d** wurde der bekannte Weg^[9] mit den Zwischenstufen Aldehyd-*p*-tolylsulfonylhydrazon und *p*-Tolylsulfonylazoolefin gewählt.

2,2-Dichlor-2-phenylacetaldehyd-*p*-tolylsulfonylhydrazon: Eine Lösung von 7.12 g (36.7 mmol) 2,2-Dichlor-2-phenylacetaldehyd^[17] und 7.00 g (36.7 mmol) (*p*-Tolylsulfonyl)hydrazin in 70 ml Propionsäure wird 5 min bei Raumtemp. gerührt und dann mit 70 ml Cyclohexan versetzt. Nach einer Kristallisationszeit von 30 min bei

0°C filtriert man das ausgefallene Hydrazon ab; Ausb. 9.1 g (70%), Schmp. 76°C (Zers.). – C₁₅H₁₄Cl₂N₂O₂S (357.2); ber. C 50.43, H 3.95, Cl 19.85, N 7.84; gef. C 50.12, H 4.13, Cl 19.51, N 8.05.

1-Chlor-1-phenyl-2-(p-tolylsulfonylazo)ethen: In eine Mischung aus 60 ml Diethylether und 128 ml 0.1 N NaOH werden bei +5°C 2.40 g (6.7 mmol) 2,2-Dichlor-2-phenylacetaldehyd-p-tolylsulfonylhydrazon eingetragen. Man rührt 30 min bei +5°C. Die abgetrennte Etherphase wird mit 30 ml Pentan versetzt und 20 h auf –78°C gekühlt. Das auskristallisierte Azoolefin wird abfiltriert und i. Vak. (0.2 Torr) getrocknet: 1.45 g (67%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 67–69°C (Zers.). – C₁₅H₁₃ClN₂O₂S (320.8); ber. C 56.16, H 4.08, Cl 11.05, N 8.73; gef. C 55.87, H 4.20, Cl 10.86, N 8.52.

2-Chlor-2-phenylethyldiazonium-hexachloroantimonat (1b): In 60 ml Dichlormethan werden bei 0°C nacheinander 0.12 g (3.75 mmol) Methanol, 2.20 g (7.36 mmol) Antimonpentachlorid, 3.90 g (5.7 mmol) Tetrahexylammonium-hexachloroantimonat und 1.20 g (3.74 mmol) 1-Chlor-1-phenyl-2-(p-tolylsulfonylazo)ethen eingetragen. Man rührt 20 min bei –10°C, tropft 60 ml Tetrachlormethan zu und läßt 24 h bei –20°C kristallisieren. Durch Abfiltrieren werden 1.15 g (62%) Diazoniumsalz **1b** gewonnen; hellgelbe Kristalle, Schmp. 108–109°C (Zers.). – ¹H-NMR (D₂S/Nitrobenzol): δ = 7.71 (t, J = 10 Hz, 2H, arom. H), 7.92 (t, J = 8 Hz, 1H, arom. H), 8.22 (d, J = 8 Hz, 2H, arom. H), 8.72 (s, 1H, CHN₂). – IR (KBr): ν̄ = 3080 cm⁻¹ (C=C–H), 2204 (N≡N), 1588, 1495, 1481, 1439, 1253, 1191, 1027, 995, 696. – C₈H₆Cl₇N₂Sb (500.1); ber. C 19.21, H 1.21, N 5.60; gef. C 19.12, H 1.23, N 5.56.

Thioxanthen-9-carbaldehyd-S,S-dioxid-p-tolylsulfonylhydrazon: In eine Suspension aus 6.85 g (29.8 mmol) Thioxanthen-S,S-dioxid^[18] und 30 ml Tetrahydrofuran trägt man bei Raumtemp. 2.80 g (40 mmol) Kaliummethanolat ein und tropft bei 10°C 2.16 g (36.0 mmol) Methylformiat zu. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. verdampft man das Lösungsmittel i. Vak. (20 Torr) und rührt den Eindampfrückstand mit jeweils 60 ml Wasser und Diethylether. Es werden 2.0 g Thioxanthen-S,S-dioxid abfiltriert. Aus der wäßrigen Phase wird **Thioxanthen-9-carbaldehyd-S,S-dioxid** durch Ansäuern mit verd. Salzsäure abgeschieden. – Der abfiltrierte Aldehyd wird (wasserfeucht) mit 5.90 g (31.7 mmol) (p-Tolylsulfonyl)hydrazin in 50 ml Propionsäure 30 min auf 70°C erhitzt. Nach 20stdg. Kristallisieren bei 5°C isoliert man durch Abfiltrieren 5.62 g (63%, bez. auf umgesetztes Thioxanthen-S,S-dioxid) Aldehyd-p-tolylsulfonylhydrazon, Schmp. 185°C (Zers.). – C₂₁H₁₈N₂O₄S₂ (426.5); ber. C 59.14, H 4.25, N 6.57, O 15.00; gef. C 58.01, H 4.53, N 6.17, O 16.35. Die Abweichungen der gefundenen Analysenwerte von der Theorie sind auf den Wassergehalt (2.0%) der Substanz zurückzuführen.

9-[(p-Tolylsulfonylazo)methylen]thioxanthen-S,S-dioxid: In eine Mischung aus 2.50 g (15.6 mmol) Brom und 46 ml Pyridin werden bei 5°C 5.55 g (13.0 mmol) Thioxanthen-9-carbaldehyd-S,S-dioxid-p-tolylsulfonylhydrazon eingetragen. Man rührt 2 h bei 0°C und läßt nach Zugabe von 100 ml Methanol 20 h bei –20°C kristallisieren. Es werden 4.10 g (74%) p-Tolylsulfonylazoolefin, orangefarbene Kristalle, Schmp. 134°C (Zers.), durch Filtrieren gewonnen. – IR (KBr): ν̄ = 1341 cm⁻¹, 1309, 1166, 1140, 1119, 781, 740, 601, 568, 560. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.50 (s, 3H, CH₃), 7.07–8.17 (12H, arom. H), 7.84 (s, 1H, =CHN₂). – C₂₁H₁₆N₂O₄S₂ (424.5); ber. C 59.42, H 3.80, N 6.60, O 15.08, S 15.11; gef. C 59.45, H 3.92, N 6.71, O 15.05, S 14.93.

9-(Diazoniomethylen)thioxanthen-S,S-dioxid-[(4-methylphenylsulfonato)bis(pentachloroantimonat)] (1d): Zu einer Mischung aus 50 ml Dichlormethan und 0.71 g (2.37 mmol) Antimonpentachlorid tropft man bei –20°C eine Lösung von 0.50 g (1.18 mmol)

9-[(p-Tolylsulfonylazo)methylen]thioxanthen-S,S-dioxid in 15 ml Dichlormethan und läßt 16 h bei der gleichen Temp. reagieren. Das ausgefallene **1d** wird abfiltriert; 0.98 g (81%) gelbe Kristalle, Schmp. 70°C (Zers.). – IR (KBr): ν̄ = 3060 cm⁻¹ (C=C–H), 2226 (N≡N), 1530, 1326, 1306, 1171, 888, 753, 739, 599. – C₂₁H₁₆Cl₁₀N₂O₄S₂Sb₂ (1022.5); ber. C 24.67, H 1.58, N 2.74; gef. C 24.26, H 1.70, N 2.55.

Phenanthren-9-diazonium-tetrafluoroborat (8): Eine Mischung aus 1.20 g (6.22 mmol) 9-Aminophenanthren, 5.0 g Wasser, 1.94 g (18.6 mmol) 35proz. Salzsäure und 4.0 ml Essigsäure wird kurzzeitig auf 80°C erhitzt und durch Eintropfen einer Lösung von 0.45 g (6.52 mmol) Natriumnitrit in 3.0 ml Wasser bei 5°C diazotiert. Die entstandene Diazoniumsalzlösung versetzt man mit einer Mischung aus 1.0 g (9.09 mmol) Natrium-tetrafluoroborat und 10 g Wasser, rührt sie 15 min bei 5°C und saugt das ausgefallene Diazoniumsalz **8** ab, 1.35 g (74%) hellgelbe Kristalle, Zers.-P. 108–109°C (Lit.^[19] 111°C). – IR (KBr): ν̄ = 3080 cm⁻¹, 2263 (N≡N), 1609, 1523, 1440, 1066, 1047, 975, 755, 718.

2. Thermische Zersetzung der Diazoniumsalze 1

Die Produkte wurden durch GC/MS- oder GC/IR-Analyse und durch Kernresonanzspektroskopie identifiziert.

Thermolyse von 1a: 17.8 g (0.0325 mol) **1a** werden mit 170 ml Dichlormethan 20 h bei Raumtemp. gerührt. Die filtrierte Thermolysemischung rührt man 1 h mit einer Lösung von 22 g (0.26 mol) Natriumhydrogencarbonat in 200 ml Wasser. Aus der abgetrennten Dichlormethanlösung wird die Hauptmenge des Lösungsmittels durch Abdestillieren (15-cm-Vigreux-Kolonnen) bei Normaldruck und der Rest im Wasserstrahlvak. entfernt. Der Destillationsrückstand, 6.8 g, besteht zu 84% (Flächenproz. der GC-Analyse) aus einem Gemisch von *cis-5a* (73%) und *trans-5a* (27%). – *cis-5a*: IR (Gasphase): ν̄ = 3090 cm⁻¹, 1570, 1533, 1217, 881, 771, 748. – ¹³C-NMR: δ = 110.4 (=CClBr), 108.0 (=CHBr). – *trans-5a*: IR (Gasphase): ν̄ = 3094 cm⁻¹, 1564, 1539, 1221, 879, 770, 708. – ¹³C-NMR: δ = 106.6 (=CClBr), 105.5 (=CHBr).

Thermolyse von 1b: 1.56 g (3.12 mmol) **1b** werden in 75 ml 1,2-Dichlorethan 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Thermolysegemisch rührt man bei Raumtemp. 30 min mit einer Lösung von 4.0 g (37.7 mmol) Natriumcarbonat in 70 ml Wasser und dampft aus der abgetrennten Dichlorethanlösung das Lösungsmittel bei 40°C im Wasserstrahlvak. ab. Das als Rückstand erhaltene braune Öl (0.55 g) besteht zu 57% (Flächenproz. der GC-Analyse) aus 1,1-Dichlor-2-phenylethen (**5b**). Die restlichen Komponenten setzen sich hauptsächlich aus strukturell nicht aufgeklärten Verbindungen zusammen, die sich formal durch eine Monochlorsubstitution von **5b** ableiten. – **5b**: IR (Gasphase): ν̄ = 3071 cm⁻¹, 3038, 1610, 1495, 1445, 1271, 926, 822, 750, 692. Das IR-Spektrum von **5b** ist identisch mit dem von einer nach Literaturangaben^[20] hergestellten Probe.

Thermolyse von 1c: Eine Mischung aus 0.98 g (1.82 mmol) **1c** und 50 ml 1,2-Dichlorethan wird 1.5 h auf 65°C erhitzt und anschließend mit einer Lösung von 3.0 g (35.7 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 30 ml Wasser 1 h bei 25°C gerührt. Die abgetrennte Dichlorethanlösung dampft man bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. ein. Der Destillationsrückstand, 0.37 g rotes Harz, Schmp. 125–200°C, enthält 18.4% **5c** (GC-Analyse, int. Standard: Ethylenglycol-monophenylether). – **5c**: IR (Gasphase): ν̄ = 3071 cm⁻¹, 1944, 1593, 1493, 1450, 1373, 937, 879, 858, 756, 721. Das IR-Spektrum von **5c** ist identisch mit dem von einer nach Literaturangaben^[21] hergestellten Probe.

Vergleichsversuch: Man ließ 0.78 g (3.67 mmol) 9-(Chlormethylen)fluoren (**4c**)^[22] und 0.80 g (2.67 mmol) Antimonpentachlorid in

25 ml Chlorbenzol 1 h bei 73°C reagieren. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 1 h mit 3.9 g (36.8 mmol) Natriumcarbonat in 60 ml Wasser gerührt und nach Abtrennen der Wasserphase bei 50°C/0.2 mbar eingedampft. Im Eindampfrückstand, 0.73 g rotes Harz, konnten anhand der GC/MS-Analyse nur **4c** und ein Produkt der Monochlorsubstitution von **4c** (Verhältnis der Flächenproz. 54:46) nachgewiesen werden. – **4c**: IR (Gasphase): $\tilde{\nu} = 3072 \text{ cm}^{-1}$, 1624, 1448, 1331, 1269, 926, 841, 768, 727.

Thermolyse von 1d: 2.07 g (2.03 mmol) **1d** werden in 50 ml 1,2-Dichlorethan 40 min unter Rückfluß erhitzt. Die Thermolysemischung rührt man 30 min bei 25°C mit einer Lösung von 5.0 g (47.2 mmol) Natriumcarbonat in 50 ml Wasser. Durch Eindampfen der abgetrennten Dichlorethanlösung gewinnt man 0.52 g (93%) 9-(Chlormethylen)thioxanthon-*S,S*-dioxid (**4d**), farblose Kristalle, Schmp. 173°C (aus Methanol). – IR (Gasphase): $\tilde{\nu} = 3072 \text{ cm}^{-1}$, 1609, 1474, 1348, 1178, 1082, 932, 762, 714. – ^{13}C -NMR ($[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 140.2\text{--}125.9$ (14 C). – $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}_2\text{S}$ (276.7): ber. C 60.76, H 3.28, Cl 12.81, O 11.56; gef. C 60.63, H 3.51, Cl 12.72, O 11.45.

Strukturbeweis: Man ließ 0.34 g (1.23 mmol) **4d** mit einer Mischung aus 0.30 g (3.00 mmol) Chromtrioxid und 0.30 g Wasser in 15 ml Essigsäure 2 h bei 70°C und 2.5 h bei 80°C reagieren. Die Reaktionsmischung wurde bei 40°C und 20 mbar eingedampft und der Destillationsrückstand (1.4 g) mit 15 ml Dichlormethan und 40 ml 9proz. wäbr. KOH 30 min bei 20°C gerührt. Die abgetrennte Dichlormethanolösung hinterließ beim Eindampfen (25°C/20 mbar) 0.17 g eines gelben Feststoffes, der zu 68% (Flächenproz. der GC-Analyse) aus Thioxanthon-*S,S*-dioxid^[18] bestand.

Thioxanthon-*S,S*-dioxid: IR (Gasphase): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$, 1690, 1591, 1445, 1340, 1302, 1229, 1175, 1142, 926, 754, 675.

Thermolyse von 1e: In eine Lösung von 0.80 g (2.72 mmol) **13**^[9] in 4.0 ml CD_2Cl_2 werden bei -30°C unter Rühren 1.62 g (5.42 mmol) Antimonpentachlorid eingetragen. Das auskristallisierte **1e** zersetzt man durch Erwärmen (30 min) auf 25°C. Die Thermolysemischung wird mit einer Lösung von 4.0 g (37.7 mmol) Natriumcarbonat in 30 ml Wasser 15 min bei 20°C gerührt. Das Dichlormethan/1,1,2-Trichlor-1-propen-Gemisch verdampft man bei 0.5 mbar in eine auf -78°C gekühlte Vorlage und trocknet es mit Molekularsieb 514 (4 Å) der Fa. Grace bei 20°C. – GC/MS: 94.3% CD_2Cl_2 , 0.3% CH_2Cl_2 , 5.4% **4e** (Flächenproz. der GC-Analyse). Weitere Komponenten sind nicht nachweisbar. – **4e**: ^1H -NMR ($[\text{D}_2]$ Dichlormethan): $\delta = 2.20$ (s, 3H, CH_3).

3. Kinetik der Thermolysen von 1: Die Zerfallsgeschwindigkeiten der Diazoniumsalze **1** wurden in einem beheizbaren Glasgefäß (100 ml Gesamtvolumen) durch volumetrische Messung des entbundenen Stickstoffs (50-ml-Gasbürette, Absperrflüssigkeit wäßrige NaCl-Lösung) bestimmt. Für die Rührung der Thermolysemischung verwendete man einen Magnetstab mit Teflonbeschichtung (Drehzahl 700 Umin^{-1}). Die Berechnung der Halbwertszeiten erfolgte aus der graphischen Auftragung von $\lg(V_\infty/V_\infty - V_t)$ gegen die Reaktionszeit t ($V_\infty = \text{Endvolumen}$, $V_t = \text{N}_2\text{-Volumen nach der Zeit } t$).

1a: Messung bei 25.5°C; 1.33 g (2.43 mmol) **1a** in 50 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 77 min ($V_\infty = 72 \text{ ml}$).

t [min]	8	18	29	41	67	116	130	163
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.035	0.072	0.121	0.167	0.261	0.451	0.505	0.653

Messung bei 33.0°C; 1.32 g (2.41 mmol) **1a** in 50 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 27 min ($V_\infty = 72 \text{ ml}$).

t [min]	5	10	15	20	25	30	40	58
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.048	0.105	0.154	0.211	0.266	0.326	0.442	0.667

1b: Messung bei 55.2°C; 0.637 g (1.27 mmol) **1b** in 50 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 73 min ($V_\infty = 52 \text{ ml}$).

t [min]	30	49	59	100	135	182	220
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.119	0.204	0.246	0.415	0.555	0.762	0.903

Messung bei 64.2°C; 0.655 g (1.31 mmol) **1b** in 50 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 26 min ($V_\infty = 56.5 \text{ ml}$).

t [min]	8	13	19	48	60	84	110
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.089	0.161	0.233	0.562	0.691	0.974	1.275

1c: Messung bei 55.0°C; 1.04 g (1.93 mmol) **1c** in 50 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 30 min ($V_\infty = 69.5 \text{ ml}$).

t [min]	7	14	22	28	45	53	61	74	84
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.057	0.130	0.219	0.279	0.453	0.530	0.625	0.763	0.864

8: Messung bei 50.0°C; 0.508 g (1.74 mmol) **8** in 50 ml Nitromethan: Halbwertszeit 24 min ($V_\infty = 42 \text{ ml}$).

t [min]	5	10	15	18	32	40	47	62
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.067	0.118	0.192	0.243	0.419	0.509	0.582	0.778

1d: Messung bei 35.2°C; 1.08 g (1.06 mmol) **1d** in 50 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 16 min ($V_\infty = 36 \text{ ml}$).

t [min]	6	11	15	21	25	37	45
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.109	0.204	0.289	0.395	0.477	0.711	0.857

Messung bei 30.1°C; 0.872 g (0.853 mmol) **1d** in 50 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 35 min ($V_\infty = 29 \text{ ml}$).

t [min]	7	12	23	33	48	63	90
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.064	0.110	0.195	0.286	0.402	0.533	0.763

1e: Messung bei -6.5°C ; 0.620 g (2.12 mmol) **13** und 1.40 g (4.68 mmol) Antimonpentachlorid in einer Mischung aus 30 ml Dichlormethan und 20 ml Nitrobenzol: Halbwertszeit 32 min ($V_\infty = 60 \text{ ml}$).

t [min]	9	16	26	46	59	76	108
$\lg \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}$	0.088	0.160	0.253	0.436	0.548	0.717	1.000

[1] M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 209–216.

[2] G. Modena, U. Tonellato, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1971**, *9*, 185–280.

[3] P. Stang, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1973**, *10*, 205–325.

[4] M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 364–371. – [4a] P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Vinyl*

- Cations*, Academic Press, New York, 1979. – ^[4b] M. Hanack, L. R. Subramanian, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* 1990, E 19c, S. 98–248.
- [5] W. Kirmse, *Angew. Chem.* 1976, 88, 273–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1976, 15, 251–261.
- [6] ^[6a] M. S. Newman, A. Kutner, *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 4199–4204. – ^[6b] M. S. Newman, A. E. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 4654–4655.
- [7] ^[7a] D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier, M. L. Farmer, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 874–882. – ^[7b] D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier, B. R. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 863–873.
- [8] W. M. Jones, F. W. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 1960–1962.
- [9] K. Bott, *Chem. Ber.* 1975, 108, 402–419.
- [10] K. Bott, *Angew. Chem.* 1979, 91, 279–285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, 18, 259–265.
- [11] K. Bott in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, London, 1982, S. 671–697.
- [12] K. Bott, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.* 1993, E 15, S. 1101–1128.
- [13] C. Rüchardt, M. Meier, K. Haaf, J. Pakusch, E. K. A. Wolber, B. Müller, *Angew. Chem.* 1991, 103, 907–915; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 893–901.
- [14] Die Standardbildungsenthalpie von **9** haben uns freundlicherweise C. Rüchardt und H. J. Rieger, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, bestimmt.
- [15] J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, 1970, S. 183.
- [16] W. R. Roth, Universität Bochum, persönliche Mitteilung, 1992; vgl. dazu: W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* 1991, 124, 2499–2521.
- [17] L. De Buyck, R. Verhé, N. De Kimpe, D. Courtheyn, N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 1980, 89, 441–458.
- [18] C. Graebe, O. Schultess, *Liebigs Ann. Chem.* 1891, 263, 1–15.
- [19] I. Szele, M. Tencer, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 1983, 66, 1704–1709.
- [20] R. Rabinowitz, R. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 1312–1313.
- [21] H. Sandqvist, A. Hagelin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1918, 51, 1515–1526.
- [22] D. Y. Curtin, W. H. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4719–4728.

[392/93]