

CHLOROLEFIN-DIAZONIUMSALZE

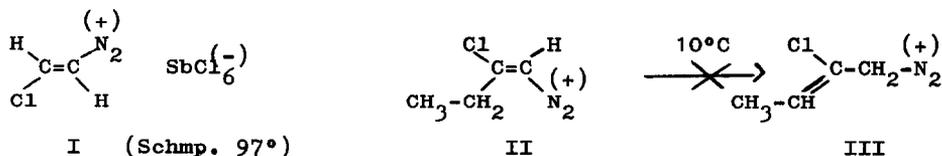
K. Bott

(Received in Germany 5 May 1971; received in UK for publication 17 May 1971)

Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG, Marl

Im Rahmen der Synthesen von substituierten Äthylendiazoniumsalzen gelang uns kürzlich die Isolierung des  $\beta,\beta$ -Dichloräthylen- und des  $\beta$ -tert.-Butyl- $\beta$ -chloräthylen-diazoniumhexachloroantimonats (1). Dabei blieb die Frage offen, ob mit der Einführung von Wasserstoff in die  $\beta$ -Position oder in die Allylstellung des olefinischen Restes die Haftfestigkeit des Diazoniumstickstoffs noch erhalten bleibt.

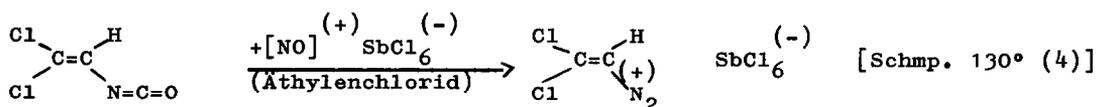
Durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Dichloracetaldehyd-toluolsulfhydrizon in Äthylenchlorid lässt sich das  $\beta$ -Chloräthylen-diazoniumhexachloroantimonat I (Reinausbeute 24 %) gewinnen (2). I besitzt als einfachstes Glied



auf dem Wege zum unsubstituierten Äthylendiazoniumsalz auch die kurzweiligste  $\text{N}=\text{N}$ -Schwingungsbande ( $\tilde{\nu} = 2260 \text{ cm}^{-1}$ , fest in Nujol), die man bisher bei einer aliphatischen Diazoverbindung beobachtet hat. Aus der thermischen Stabilität von I darf man schliessen, dass eine zum Chloracetylen führende " $\beta$ -Eliminierung" gegenüber anderen Zerfallsmöglichkeiten keinen merklichen Vorzug genießen kann.

Auch 2,2-Dichlor-butyr-aldehyd-tosylhydrizon reagiert mit der genannten Lewis-Säure bei  $10^\circ$  (in Methylchlorid) ohne nennenswerte Stickstoffentwicklung. Dem resultierenden 2-Chlor-buten-(1)-diazoniumhexachloroantimonat, das nicht in kristalliner Form isoliert werden konnte (3), liegt ein vinyloges Äthylidiazonium-Ion II mit der charakteristischen IR-Absorption bei  $2240 \text{ cm}^{-1}$  zugrunde. Die Acidifizierung des Methylwasserstoffs in II reicht offensichtlich nicht für das Auftreten einer Dreikohlenstoff-Tautomerie aus, bei der ein sehr labiles Crotyl-diazonium-Ion III gebildet würde.

Abschliessend soll über eine weitere Synthesemöglichkeit für das  $\beta,\beta$ -Dichlor-äthylen-diazoniumhexachloroantimonat aus dem entsprechenden Nitrosylsalz und 2,2-Dichlorvinyl-isocyanat (Ausb. 40 %) berichtet werden. Der nicht näher



untersuchte Ablauf dieser Reaktion, die wir früher am Phenylisocyanat erfolglos erprobt hatten (5), wurde inzwischen auch für die Umsetzung von Nitrosylsalzen mit Alkylisocyanaten wahrscheinlich gemacht (6).

Herrn Professor Dr. H. Hellmann bin ich für das entgegengebrachte Interesse, Herrn Dr. F. Salzer und Herrn G. Peitscher für die Ausführung der Analysen zu Dank verpflichtet. Auch Herrn Dr. D. Arlt, Farbenfabriken Bayer, sei für die Überlassung einer Probe Dichlorvinylisocyanat herzlich gedankt.

#### LITERATURZITATE UND ANMERKUNGEN

- (1) K. Bott, Angew. Chem., 82, 953 (1970); Angew. Chem. internat. Edit., 2, 954, (1970).
- (2) Die Stereoisomerie des isolierten Salzes ist unbekannt.
- (3) Vermutlich entstehen beide stereoisomeren Diazoniumionen.
- (4) Eine früher (1) hergestellte Probe zersetzte sich schon bei 116°.
- (5) K. Bott, Versuche (1965), unveröffentlicht.
- (6) G.A. Olah, N. Friedman, J.M. Bollinger u. J. Lukas, J. Amer. chem. Soc., 88, 5328 (1966).