

2,2-(N,N'-DIMETHYL-ETHYLENDIAMINO)-ETHYLENDIAZONIUM-ION,
EIN DIAZONIUM-ION MIT UNGEWÖHNLICHEN EIGENSCHAFTEN

Kaspar Bott

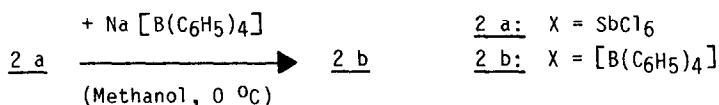
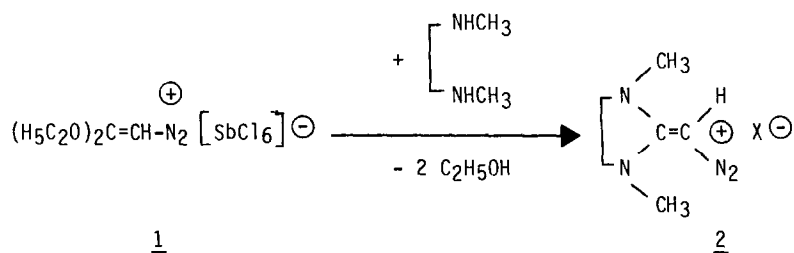
Hauptlaboratorium der BASF Aktiengesellschaft

D-6700 Ludwigshafen, BRD

Abstract: On treating with potassium methoxide at room temperature the donor-substituted ethylenediazonium ion 2 equilibrates with the stable α -diazoolefin 3. At the same temperature the reaction of 2 with dilute methanesulfonic acid leads to a quantitative elimination of diazo nitrogen. Finally the 1,3-dipolar cycloaddition of 2 to dimethyl acetylenedicarboxylate affords the pyrazole derivative 5 in high yield.

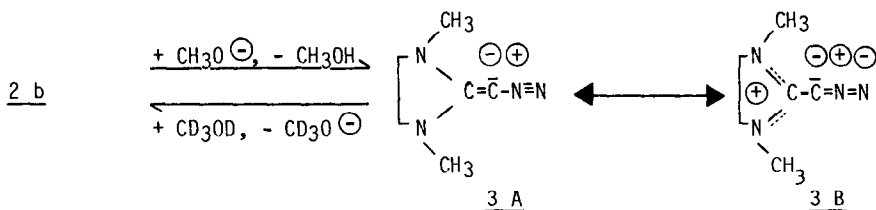
Ausführliche Untersuchungen von Newman, Hassner und Kirmse haben bewiesen, daß β -substituierte Ethylenediazoniumionen bei der Einwirkung von Basen schon unterhalb Raumtemperatur spontan in Stickstoff und das entsprechende Alkyldencarben zerfallen¹. Dabei wird die Stufe eines kurzlebigen α -Diazoolefins durchlaufen. Interessanterweise ist bis heute die Frage unbeantwortet geblieben, in welchem Maße die Substituenten an der olefinischen Doppelbindung die Stabilität von 1-Diazo-alkenen beeinflussen können.

Aus diesem Grunde wurde das 2,2-(N,N'-Dimethyl-ethylendiamino)-ethylenediazoniumion 2 durch Umsetzung von 2,2-Diethoxyethylendiazonium-hexachloroantimonat 1² mit N,N'-Dimethylethylendiamin in Dichlormethan bei -60 °C synthetisiert. Die Erzeugung des Diazoniumions 2 setzt eine besondere Aktivierung der olefinischen Doppelbindung durch den Diazoniumstickstoff in 1 voraus, damit beide Alkoxyreste gegen sekundäre Aminogruppen austauschbar werden. Außerdem ist eine solche Folge von Substitutionsreaktionen bei der Verwendung von N,N'-Dimethylethylendiamin als nukleophile Komponente besonders begünstigt, weil dann der Austausch der zweiten Ethoxygruppe intramolekular verläuft. Damit läßt sich erklären, weshalb alle Versuche zur Herstellung des 2,2-Dipiperidino-ethylendiazoniumsalzes 6 aus 1 und Piperidin bisher erfolglos geblieben sind.

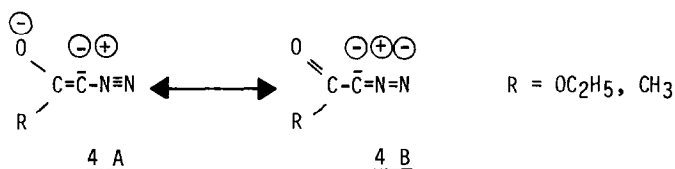


Zum Studium seiner chemischen Eigenschaften hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Diazoniumion 2 sowohl mit dem säurestabilen Hexachloroantimonat-Anion (2 a) als auch mit dem alkali-beständigen Tetraphenylborat-Anion [2 b, Zersetzungsp. 182 °C; IR (KBr) 2111 cm⁻¹ (N≡N)] verfügbar zu haben. Im ¹H-NMR-Spektrum (80 MHz) von 2 erscheinen auch die Methyl- und Methylenprotonen als scharfe Singulets, wie es eine freie Drehbarkeit um die C-C-Doppelbindung im Zeitmaß der NMR-Skala erfordert.

Läßt man 2 b mit 5 Mol-% Kaliummethylat in einer Mischung der perdeutერიerten Lösemittel Dimethylsulfoxid und Methanol (Volumenverhältnis 5 : 2) bei Raumtemperatur reagieren, so beobachtet man nach 20stündiger Reaktionszeit zwar einen nahezu vollständigen Austausch des α-Wasserstoffs gegen Deuterium, aber keine Freisetzung von Stickstoff. Aus der Reaktionslösung kann das α-deutერიerte Ethylendiazoniumtetraphenylborat 2 b durch Etherzugabe ausgefällt werden. Das im Gleichgewicht der Deuterierungsreaktion als Zwischenstufe auftretende 1-Diazo-2,2-(N,N'-dimethylethylendiamino)-ethylen 3 zeigt offensichtlich unter den vorliegenden Bedingungen keine

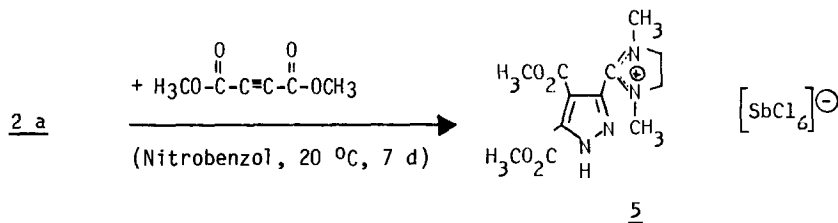


Tendenz, unter Stickstoffabspaltung in ein ungesättigtes Carben überzugehen. Dieser Befund weist auf eine besondere Resonanzstabilisierung im Sinne der mesomeren Grenzformen 3 A und 3 B hin, wie sie auch bei den Alkalisalzen 4³ des α-Diazoessigesters oder des Diazoacetons vorliegt.



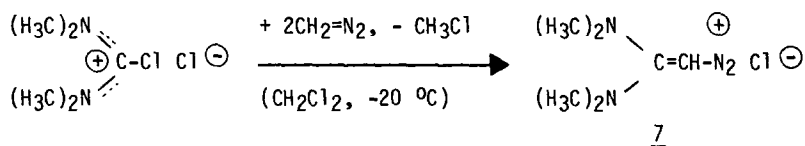
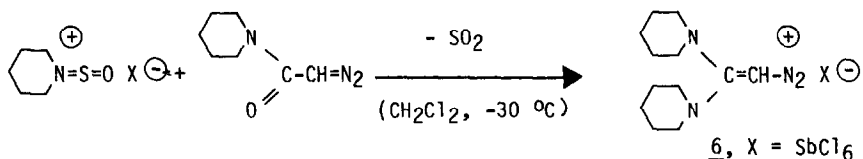
Im Gegensatz dazu können die thermisch außerordentlich labilen Alkyl- oder Aryl-diazoethene eine 3 B bzw. 4 B-entsprechende Grenzstruktur nicht ausbilden. Ohne nennenswerte Stickstoffabspaltung und in Analogie zum α -Diazoessigsäure-tert.-butylester⁴ verläuft auch die Einwirkung der stärkeren Base Kalium-tert.-butanolat (100 % Molüberschuß) auf 2 b in reinem Dimethylsulfoxid bei 0 °C ab. Aus den hierbei gebildeten Reaktionsprodukten ist das eingesetzte Diazoniumion 2 mit Ameisensäure oder Essigsäure nicht mehr regenerierbar.

In diesem Zusammenhang ist die fast quantitative Bildung des Pyrazol-carbamidiniumsalzes 5 aus 2 a und Acetylendicarbonsäuredimethylester von besonderem Interesse, weil diese Reaktion



das erste Beispiel für eine Cycloaddition mit einem "Olefindiazoniumion" als 1.3-Dipol darstellt. Weiterhin erleidet 2 a - wenn auch wesentlich langsamer als α -Diazoessigester - mit einem entsprechend hohen Molüberschuß von Methansulfonsäure in 1.2-Dichlorethan/Sulfolan (Volumenverhältnis 5 : 1) eine vollständige Acidolyse, die dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung (Halbwertszeit 105 min bei 25 °C, $[\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}] = 0.42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) gehorcht und die an der Stickstoffentbindung gemessen wurde⁵.

Von den β,β -Bis-dialkylamino-ethylendiazoniumsalzen 6 [IR (KBr) 2130 cm^{-1} (N=N)] und 7 [IR (CH₂Cl₂) 2115 cm^{-1} (N=N)], die auf zwei neuen Synthesewegen zugänglich gemacht werden konnten, ist zu erwarten, daß hier der Substituenteneinfluß auf die Resonanzstabilisierung nicht so voll wie in dem "koplanaren" 2,2-(N,N'-Dimethyl-ethylendiamino)-ethylendiazoniumion 2 zur Geltung kommt. Eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme steht jedoch noch aus.



LITERATURZITATE UND ANMERKUNGEN

1. Übersicht: K. Bott, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C, S. Patai und Z. Rappoport, Wiley, London 1983.
2. K. Bott, Chem. Ber., **108**, 402 (1975).
3. E. Wenkert, C.A. McPherson, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 8084 (1972);
U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Frasnelli, R. Meyer, H. Beckhaus, Liebigs Ann. Chem., **1974**, 1767.
4. E. Müller, H. Huber-Emden, Liebigs Ann. Chem., **660**, 54 (1962).
5. Wie eine breit anwendbare Methode zur Herstellung von Olefindiazoniumsalzen aus α -Halogenaldehydoluolsulfhydrazone und Lewis-Säuren beweist², werden die erstgenannten Substanzen auch von komplexen Säuren wie HCl/SbCl_5 oder HCl/AlCl_3 , die eine wesentlich höhere Protonenaktivität als Methansulfonsäure besitzen, bei Raumtemperatur nicht angegriffen.

(Received in Germany 25 March 1985)