

# Alkendiazoniumsalze, ein neues Kapitel der klassischen Organischen Chemie

Von Kaspar Bott<sup>[\*]</sup>

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Während die Protonierung von  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -diketonen und  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -oxoestern mit Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid Hydroxyalkendiazonium-hexachloroantimonate ergibt, können die „säureempfindlichen“  $\alpha$ -Diazomonocarbonylverbindungen durch eine analoge  $O$ -Alkylierung mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat in resonanzstabilisierte Alkendiazoniumsalze umgewandelt werden. Ein allgemeiner Syntheseweg zu diesen Verbindungen besteht in der Umsetzung der *p*-Toluolsulfonylhydrazone von  $\alpha$ -Halogenaldehyden und  $\alpha$ -Halogenketonen mit Lewis-Säuren. Alkendiazoniumionen ohne Mesomeriestabilisierung besitzen nur dann eine für die Isolierung bei Raumtemperatur ausreichende thermische Stabilität, wenn die Zersetzung bei höherer Temperatur unter Stickstoffabspaltung zu besonders energiereichen Vinylkationen führt. Kennzeichnend für den stark elektrophilen Charakter der Alkendiazoniumsalze sind die mit Anisol und Methanol leicht durchführbaren Substitutionen an der CC-Doppelbindung. Durch elektronenspendende Substituenten an C-2 eines Ethylendiazoniumions lässt sich der Bindungsgrad der NN-Dreifachbindung soweit verringern, daß er dem des Diazoessigesters gleichkommt.

## 1. Einleitung

Aromatische Diazoniumverbindungen haben seit ihrer Entdeckung durch Griess (1858) beachtliches technisches und wissenschaftliches Interesse erlangt<sup>[1, 2]</sup>. Dagegen waren ihre aliphatischen Analoga, die Alkendiazoniumsalze, lange Zeit nur als kurzlebige Zwischenstufen bekannt<sup>[3–6]</sup>, die bis vor wenigen Jahren synthetisch nicht genutzt werden konnten. Als wesentliche Gründe hierfür müssen die stark strukturabhängige thermische Stabilität der Alkendiazoniumionen und deren besondere Reaktionsfähigkeit gegenüber Nucleophilen genannt werden. Im vorliegenden Fortschrittsbericht werden die Methoden zur Synthese stabiler Alkendiazoniumsalze erläutert. Das unterschiedliche Verhalten von Alkendiazoniumsalzen und aromatischen Diazoniumverbindungen wird an einigen Substitutionsreaktionen demonstriert. Die IR-Spektren substituierter Ethylendiazoniumionen ermöglichen Einblicke in den Bindungszustand der Diazoniumgruppe.

## 2. Synthese von Alkendiazoniumsalzen

### 2.1. Diazoniumsalze aus $\alpha$ -Diazocarbonylverbindungen

Seit der Entdeckung der  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -dicarbonylverbindungen ist bekannt, daß diese Substanzen in kalten konzentrierten Mineralsäuren unzerstetzt löslich sind<sup>[7, 8]</sup>. Spätere Versuche<sup>[9]</sup>, die in solchen Lösungen vermuteten Protonierungsprodukte zu isolieren, blieben jedoch erfolglos.

Eine kinetische Studie der Zersetzung von Diazomalonester mit Chloroschwefelsäure und Methylschwefelsäure in 1,2-Dichlorethan führte dazu, ein den Diazoniumsalzen (I) entsprechendes Protonen-Addukt zu postulieren, das nach einem Zeitgesetz erster Ordnung unter Eliminierung von Stickstoff

zerfällt. Wie Abbildung 1 zeigt, ist die Geschwindigkeit der volumetrisch bestimmten Stickstofffreisetzung von Konzentration und Acidität der im Überschuß angewendeten Säure

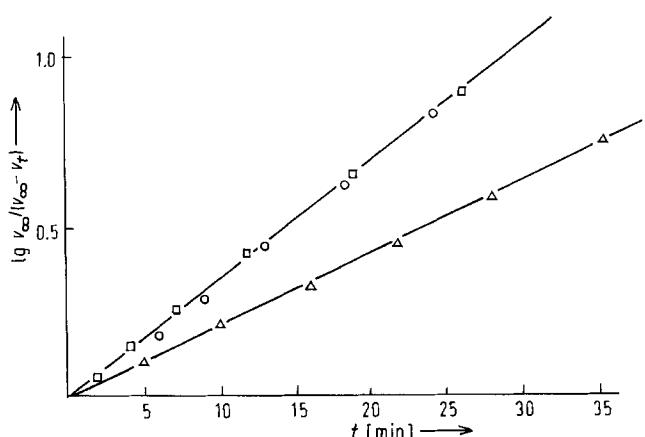
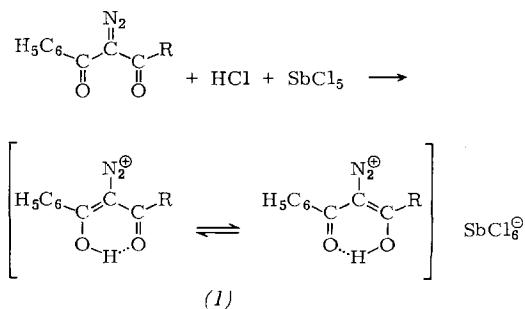


Abb. 1. Zersetzung von Diazomalonester bei 16°C in 1,2-Dichlorethan (0.020 mol/l) mit Chloroschwefelsäure ( $\Delta$ , 0.242 mol/l) oder Methylschwefelsäure ( $\circ$ , 0.238 mol/l;  $\square$ , 0.443 mol/l).

weitgehend unabhängig. Analoge Messungen mit  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -disulfonen ergeben, daß Chloroschwefelsäure bei gleicher Temperatur und gleicher Konzentration etwa 3000mal rascher als Schwefelsäure reagiert<sup>[10]</sup>.



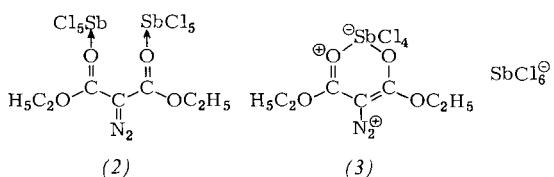
[\*] Dr. K. Bott  
Hauptlaboratorium der BASF AG  
D-6700 Ludwigshafen

Zu kristallisierten Salzen (1) der Hexachloroantimonsäure mit Benzoyl-diazoessigsäure-methylester, Benzoyl-diazoacetan und Benzoyl-diazoacetophenon gelangt man, wenn man Chlorwasserstoff, Antimonpentachlorid und die Diazoverbindungen in Dichlormethan vereinigt<sup>[11]</sup>.

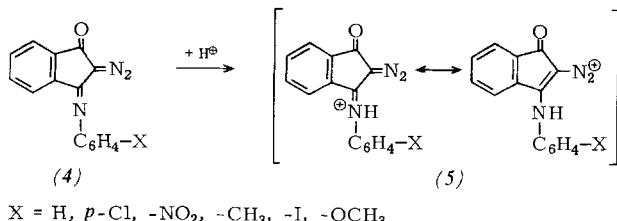
(1), R =	Ausb. [%]	Zersetzung bei [°C]
OCH <sub>3</sub>	81	114
CH <sub>3</sub>	92	97
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	96	116

Die farblosen Salze (1) enthalten Diazoniumionen, die sich von der Enolform eines  $\beta$ -Oxoesters oder eines  $\beta$ -Diketons ableiten. Wegen der geringen HCl-Tension (<1 Torr bei 25°C) darf man für diese Hydroxyalkendiazoniumionen die *cis*-Form mit einer starken intramolekularen Wasserstoffsbrücke<sup>[12]</sup> annehmen. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität der Salze (1); ihr chemisches Verhalten wird weitgehend durch den Säurecharakter bestimmt. So führt die Einwirkung von Triethylamin unter vollständiger Deprotonierung zu den  $\alpha$ -Diazob- $\beta$ -dicarbonylverbindungen zurück.

Diazomalonester lagert in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Antimonpentachlorid kein Proton, sondern zwei Moleküle der Lewis-Säure an<sup>[11]</sup>. Zwischen den beiden Strukturmöglichkeiten eines Anlagerungskomplexes (2) oder eines Diazoniumchelats (3) mit Salzcharakter entscheidet die Messung der elektrischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxid zugunsten von (3).

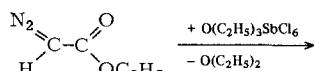


Bortrichlorid und Bortrifluorid bilden ebenfalls mit Dicarbonyldiazooverbindungen 2:1-Additionsprodukte, für die Fahr und Hörmann<sup>[9]</sup> eine dem Komplex (2) analoge Struktur vorschlugen. Die stärker basischen Imine (4) werden bereits in Ethanol/Wasser von Mineralsäuren zu den Salzen (5) protoniert, deren Eigenschaften mit den beiden Resonanzstrukturen – Diazoniumion und Aminoalkendiazoniumion – in Einklang sind<sup>[13]</sup>.

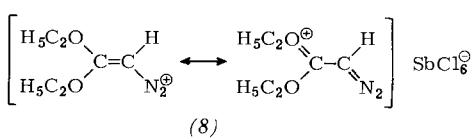


X = H, p-Cl, -NO<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -I, -OCH<sub>3</sub>

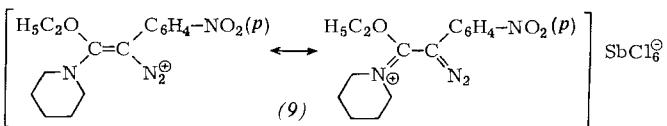
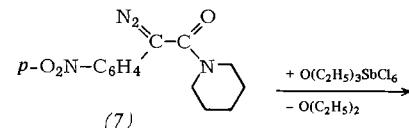
Die Säureempfindlichkeit von  $\alpha$ -Diazomonocarbonylverbindungen wie Diazoessigester (6) oder *p*-Nitrophenyl-diazoessigsäurepiperid (7) schließt zwar eine Salzbildung mit starken Protonensäuren aus, doch führt hier die Alkylierung des Carbonylsauerstoffatoms mit Triethyloxonium-hexachloroantimonat zu den substituierten Ethyldiazoniumsalzen (8) bzw. (9)<sup>[11]</sup>, die auch als Oxonium- bzw. als Imoniumverbindungen aufgefaßt werden können. (8) zersetzt sich bei 115, (9) bei 127°C.



(6)



(8)

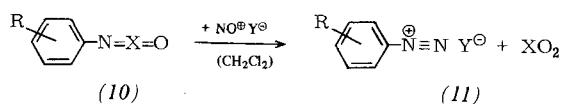


(9)

Bei der Umwandlung von (6) und (7) in die Ionen (8) bzw. (9) erhöht sich die Frequenz der NN-Valenzschwingung um 80 bzw. 30 cm<sup>-1</sup>. Die Größe dieser Frequenzverschiebung ( $\Delta\nu_{\text{NN}}$ ) und die Lage der Diazoabsorptionsbande sind ein einfaches Maß für die Annäherung an eine echte Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung (siehe Abschnitt 4).

## 2.2. Diazoniumsalze aus Isocyanaten und aus Sulfinylaminen

Für die Entwicklung der Synthesen von Ethyldiazoniumsalzen ohne mesomeriefähige Substituenten an C-2 war die Beobachtung entscheidend, daß das Salz (8) bei Raumtemperatur gegenüber Essigsäure resistent ist, aber mit Methanol stürmisch Stickstoff entbindet. Dieser Befund legt eine Anlagerung des Methanols an die aktivierte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung von (8) nahe, wobei ein sehr kurzlebiges Alkandiazoniumion resultiert. Die als Modellreaktionen gewählten Umsetzungen von Nitrosylsalzen mit Arylisocyanaten (10a) oder Arylsulfinylaminen (10b) sollten die Möglichkeit



(10)

(10a), X = C, R = H

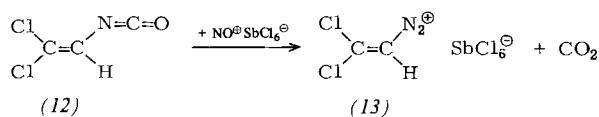
(10b), X = S, R = p-Cl, p-O<sub>2</sub>N, m-O<sub>2</sub>N

Y = SbCl<sub>6</sub>, ClO<sub>4</sub>

bieten, Arendiazoniumionen in Abwesenheit von Alkoholen und Wasser zu erzeugen. Während sich die Sulfinylamine (10b) nahezu quantitativ in die Aryldiazoniumsalze (11) umwandeln ließen<sup>[14]</sup>, blieb die gewünschte Reaktion bei Phenylisocyanat (10a), R = H, aus.

Unsere Vermutung, daß das Nitrosylkation bei Phenylisocyanat bevorzugt den Benzolring angreift, wurde später durch Olah et al.<sup>[15]</sup> bestätigt: Alkylisocyanate reagieren mit Nitrosylsalzen zu Alkandiazoniumsalzen, die anhand der Folgeprodukte identifiziert wurden.

Die analoge Synthese von Alkendiazoniumsalzen gelang durch Einwirkung von Nitrosylhexachloroantimonat auf 2,2-Dichlorvinylisocyanat (12). Dabei entsteht 2,2-Dichlorethen-1-diazoniumhexachloroantimonat (13) in analysenreiner Form (Ausb. 40 %)<sup>[16]</sup>.



Ob sich auch andere Vinylisocyanate für diese Reaktion eignen, muß noch geprüft werden. Vinylsulfinylamine, die ebenfalls als Ausgangssubstanzen in Betracht kämen, sind noch nicht bekannt.

### 2.3. Alkendiazoniumsalze aus Sulfonylhydrazenen

Die Umsetzung von Lewis-Säuren mit den *p*-Toluolsulfonylhydrazenen (14) von  $\alpha$ -Halogenaldehyden oder  $\alpha$ -Halogenketonen ermöglicht eine einfache und ergiebige Synthese für

wendet. In solchen Fällen ist es vorteilhaft, zunächst das Sulfonylazoalken (15) mit einer geeigneten Base zu erzeugen<sup>[21]</sup> (siehe Abschnitt 2.3.1).

Als Lewis-Säure wird Antimonpentachlorid bevorzugt, weil die Diazonium-hexachloroantimonate gut kristallisieren. Das aus dem Azofulven (17) und zwei Molekülen  $SbCl_5$  gebildete Salz (18) geht bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff fast quantitativ in das kristalline Hexachloroantimonat (19) über.

Weiterhin entsteht (19) direkt aus 9-Fluorencarbaldehyd-*p*-toluolsulfonylhydrazon (20) und Antimonpentachlorid, das hier zusätzlich als Oxidationsmittel fungiert.

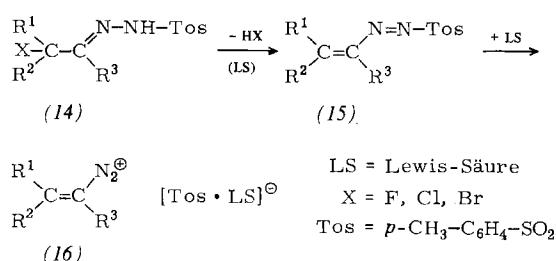
Aus einer Lösung von 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutyraldehyd-tosylhydrazon (21) und Zinntetrachlorid in Dichlormethan kristallisiert nach mehrtägigem Stehen 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-butene-1-diazonium-tetrachloro(toluolsulfonato)stannat

Tabelle 1. Synthese der *p*-Toluolsulfonylazo-alkene  $R^1R^2C=CR^3-N=N-SO_2-C_6H_4-CH_3(p)$  (15a-g)

Edukte	(15)	R <sup>1</sup>	Produkte	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]	Zers.-P. [°C]
9-Brom-9-fluorencarbaldehyd + Tosylhydrazid (20) + Br <sub>2</sub> /Pyridin [27]	(15a) ≡ (17)		2,2'-Biphenylen	H		84 87	125–126
9-Acetyl-9-bromfluoren + Tosylhydrazid (20a) [a] + I <sub>2</sub> /Pyridin [27]	(15b)		2,2'-Biphenylen	CH <sub>3</sub>		77 89	140–141
Tetrachlor-3-butenal + Tosylhydrazid (14), X = Br, + NaOH (14), X = Cl, + N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (14), X = Cl, + N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (14), X = Br, + N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	(15c) (15d) (15e) (15f) (15g)	Cl <sub>2</sub> C=CCl	Cl	H	—	88 83 69 69 67	90–91 108–109 70 72–74

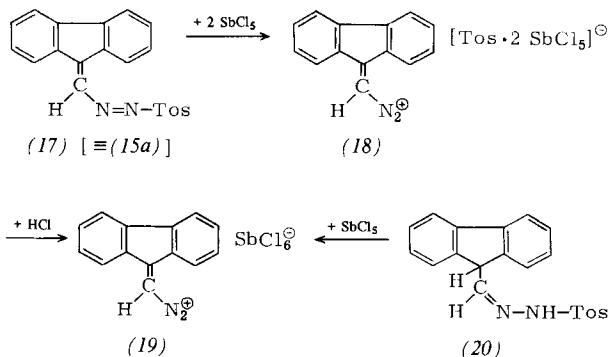
[a] (20a) = 9-Acetylfluoren-*p*-toluolsulfonylhydrazone.

Alkendiazoniumsalze vom Typ (16)<sup>[17-19]</sup>. Die Lewis-Säuren – geeignet sind Antimonpentachlorid, Zinntrachlorid und Aluminiumchlorid – üben hierbei mehrere Funktionen aus. Sie katalysieren die Eliminierung des Halogenwasserstoffs aus den Sulfonylhydrazenen (14) und wirken bei der anschließenden Ablösung des *p*-Toluolsulfonat-Restes aus der Azosulfonyl-

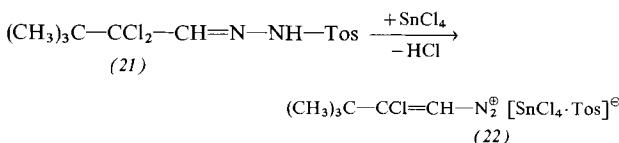


Zwischenstufe (15) mit. Schließlich sind sie zum Aufbau des komplexen Anions im Endprodukt (16) erforderlich. Die Hydrazone (14) können anstelle des Halogens auch eine Alkoxy- oder Acyloxygruppe enthalten, falls deren Abspaltung durch die geminalen Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  begünstigt wird.

Die Geschwindigkeiten für die Bildung von (16) gehen mit der bei Friedel-Crafts-Reaktionen gültigen Reihenfolge der Lewis-Säurestärke parallel<sup>[20]</sup>, d. h.  $\text{AlCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SnCl}_4$ . Bisweilen ist die Halogenwasserstoff-Eliminierung als erster Teilschritt ein Engpaß für die Gesamtreaktion, wenn man verhältnismäßig schwache Lewis-Säuren wie  $\text{SnCl}_4$  ver-



(22) aus. Das Anion von (22) ist offensichtlich gegenüber Chlorwasserstoff resistent.



### 2.3.1. Die Toluolsulfonylazoalken-Zwischenstufe

Die Erzeugung der Azoverbindungen (15), die als kurzlebige Zwischenstufen bei der Synthese von Alkendiazoniumsalzen auftreten, ist ein Spezialfall der Chattaway-Reaktion<sup>[22]</sup>. Das chemische Verhalten der *p*-Toluolsulfonylazoalkene (15) in Abwesenheit starker Säuren wurde mehrfach untersucht und

für die Synthese von Alkinen<sup>[23–25]</sup> oder Alkylidencyclopropanen<sup>[26]</sup> genutzt.

In Tabelle 1 sind einige Azoalkene (*15a–g*) angeführt, die in reiner Form gewonnen werden konnten<sup>[19, 21]</sup>. Die Umsetzung von *p*-Toluolsulfonylhydrazid mit  $\alpha$ -Halogenaldehyden und  $\alpha$ -Halogenketonen, die an C<sub>α</sub> außerdem Arylgruppen oder einen Vinylrest tragen, führt direkt zu den Sulfonylazoalkenen [Beispiele: (*15a–c*)]. Aryl- und Vinylgruppen beschleunigen offensichtlich die Weiterreaktion der Sulfonylhydrazone (*14*) zu (*15*) sehr stark, weil dieser Vorgang mit einem Gewinn an Resonanzenergie verbunden ist. Die Azoalkene (*15a*) [ $\equiv$ (*17*)] und (*15b*) lassen sich analog einer Methode von Schantl<sup>[27]</sup> auch durch Oxidation der halogenfreien Sulfonylhydrazone herstellen.

Toluolsulfonylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, die an C-2 nur Halogen oder Halogen und *tert*-Alkylgruppen enthalten, benötigen für die Abspaltung des Halogenwasserstoffs eine Base (z. B. Triethylamin oder verd. Natronlauge). Von den auf diese Weise synthetisierten Azoalkenen (*15d-g*) sind (*15f*) und (*15g*) bei Raumtemperatur nur einige Stunden lagerbeständig.

### 2.3.2. Diazoniumsalze aus Aldehyd-sulfonylhydrazenen<sup>[19]</sup>

In Tabelle 2 sind die  $\beta$ -substituierten Ethyldiazoniumverbindungen, die mit der Toluolsulfonylhydrazone-Methode gewonnen wurden, nach abnehmenden Zersetzungstemperaturen zusammengestellt. Man erkennt deutlich den stabilisierenden Effekt des Chlors. Ersetzt man in (13) ein Chloratom durch Wasserstoff oder durch den *tert*-Butyl-Rest oder beide Chloratome durch den *tert*-Butyl-Rest und Brom oder durch den 1-Adamantyl-Rest und Brom, so ist damit jeweils eine

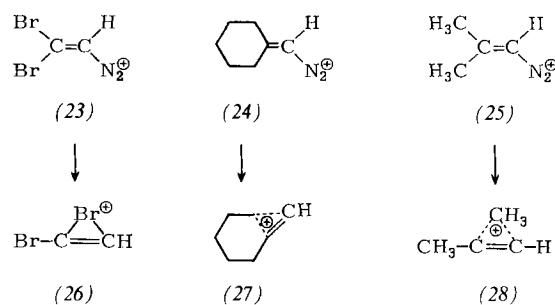
Tabelle 2.  $\beta$ -Substituierte Ethyldiazonium-hexachloroantimonate und -tetrachloro(toluulsulfinato)-stannate  $R^1R^2C=CH-N_2^{\oplus}Y^{\ominus}$ .

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Y	Zersetzung bei [%]	Farbe
(13) Cl	Cl	SbCl <sub>6</sub>	131–132	farblos
(49) Cl <sub>2</sub> C=CCl	Cl	[Tos-SnCl <sub>4</sub> ]	112 [a]	gelb
(48) Cl	H	SbCl <sub>6</sub>	97–98	farblos
(19) 2,2'-Biphenyl-nylen		SbCl <sub>6</sub>	95	grün-braun
(46) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Cl	SbCl <sub>6</sub>	86–87	farblos
(22) (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Cl	[Tos-SnCl <sub>4</sub> ]	78–80	farblos
Br	Br	SbCl <sub>6</sub>	58 [b]	hellgelb
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Br	[Tos-SnCl <sub>4</sub> ]	58	farblos
1-Adamantyl	Br	SbCl <sub>6</sub>	50–52	hellgelb
H <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	Cl	SbCl <sub>6</sub>	[c]	—

[a]  $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}-\text{N}_2^{\oplus} [2\text{SbCl}_5 \cdot \text{Tos}]^{\ominus}$  zersetzt sich schon bei 90°C. [b] Vgl. (23). [c] Die Verbindung konnte nur in Form einer bei Raumtemperatur beständigen Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) erhalten werden.

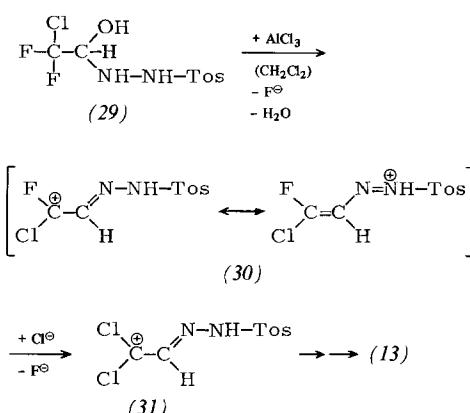
Abnahme der thermischen Stabilität des Diazoniumsalzes verbunden. Die analoge Einführung der Trichlorvinyl- oder 2,2'-Biphenylgruppe vermindert die Stabilität nicht so stark.

Eine plausible Erklärung für die unterschiedliche thermische Stabilität der  $\beta$ -substituierten Ethylendiazoniumsalze besteht darin, daß bei der Eliminierung des Stickstoffs im allgemeinen nicht die besonders energiereichen primären Vinylkationen [wie z. B. aus (13)], sondern verbrückte Kationen wie (26)–(28) entstehen, die bereits vom niedrigeren Energieniveau einer vollständig umgelagerten Zwischenstufe profitieren können<sup>[28–31]</sup>. Deshalb ist es nicht überraschend, daß die aus 1-Chlorcyclohexan-carbaldehyd- und  $\alpha$ -Chlor-isobutyralde-



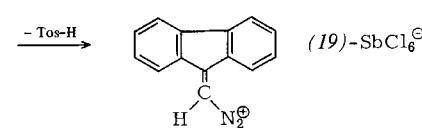
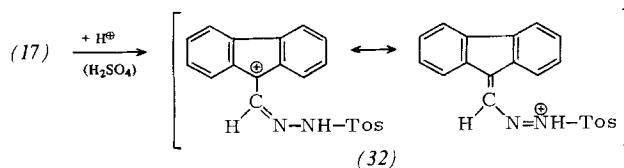
hyd-toluolsulfonylhydrazen erzeugten Alkendiazoniumionen (24) bzw. (25) schon bei 5 bis 10°C spontan Stickstoff abspalten. Die große Zerfallstendenz des Cyclohexylidenmethan-diazoniumions (24) entspricht der beschleunigten Solvolyse des Cyclohexylidenmethyl-trifluormethansulfonats, welches sich dabei – vermutlich über (27) – unter Ringerweiterung in Cycloheptanon umwandelt<sup>[32]</sup>.

In diesem Zusammenhang interessiert der Einfluß von  $\beta$ -ständigem Fluor auf die Haftfestigkeit des Diazoniumstickstoffs. Während Antimonpentachlorid, Antimonpentafluorid oder Aluminiumchlorid nicht mit Trifluoracetaldehyd-tosylhydrazone (als Hydrat) reagieren, erhält man aus dem entsprechenden Chlor-difluor-Derivat (29) und Aluminiumchlorid



in Dichlormethan eine Lösung des 2,2-Dichlorethen-diazoniums. Dieses Ion lässt sich mit dem leicht löslichen Isopentadecylammonium-hexachloroantimonat<sup>[33]</sup> als Salz (13) aussäubern. Der für die Entstehung von (13) erforderliche Austausch des Fluors gegen Chlor findet wahrscheinlich auf der Stufe des resonanzstabilisierten Kations (30) statt.

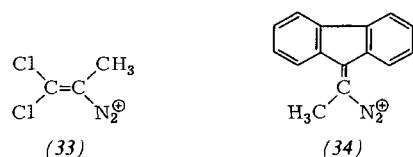
Das den kurzlebigen Zwischenstufen (30) und (31) analoge Protonierungsprodukt (32) der Azoverbindung (17) [ $\equiv(15a)$ ] kann in Schwefelsäure direkt beobachtet werden, weil der Übergang des dunkelroten (32) in das olivgrüne Kation von (19) auch bei Raumtemperatur erst nach einer bis zwei Minuten abgeschlossen ist.



### 2.3.3. Diazoniumsalze aus Keton-sulfonylhydrazenen<sup>[19]</sup>

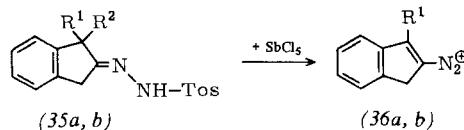
Bei der Erzeugung von Carbeniumionen durch heterolytische Bindungsspaltung nimmt die Diazoniumgruppe eine Sonderstellung ein<sup>[34]</sup>, die ihre Ursache in der großen Austrittsbereitschaft des Stickstoffmoleküls hat. Deshalb sind Alkendiazoniumionen mit einem Alkyl- oder Arylsubstituenten am Diazoniumkohlenstoff unter Normalbedingungen nur dann beständig, wenn der Energieinhalt der resultierenden Vinylkationen durch gegenläufige Effekte erhöht wird.

Ersetzt man z. B. in den Verbindungen (13) und (19) den  $\alpha$ -Wasserstoff durch eine Methylgruppe, so gelangt man zu den Ionen (33) bzw. (34). Die Salze des 1,1-Dichlorpropen-2-diazoniums (33) können nur unterhalb von  $-20^{\circ}\text{C}$  isoliert und charakterisiert werden, weil sie sich sowohl in fester Form als auch in Lösung schon bei  $-10$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoffent-



wicklung zersetzen. Die Reaktion der Azoverbindung (15b) mit Antimonpentachlorid ergibt selbst bei  $-20^{\circ}\text{C}$  keinen Hinweis, daß (34) unter diesen Bedingungen auch nur wenige Minuten existenzfähig ist.

Wie die Solvolysen von cyclischen Vinyl-trifluormethansulfonaten gezeigt haben<sup>[35]</sup>, sind Vinylkationen mit nichtlinearen  $\sigma$ -Bindungen energiereicher als solche mit linearen. Nach unseren Untersuchungen<sup>[36]</sup> ermöglicht aber das höhere Energieniveau des 1-Cyclopentenyl- und 1-Cyclohexenyl-Kations noch

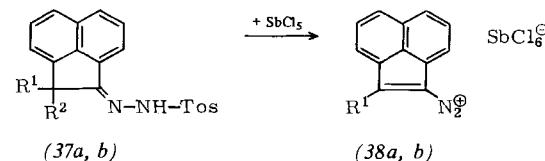


(a),  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{AcO}$   
 (b),  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$

nicht die Isolierung von Cyclopenten- oder Cyclohexen-diazoniumsalzen bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Erst im Inden-2-diazoniumion (36a) sowie in seinem 3-Phenylderivat (36b) ist der fünfgliedrige Ring durch den Einbau von vier  $\text{sp}^2$ -Zentren so starr geworden, daß (36a) und (36b) bei Raumtemperatur keinen Stickstoffabspalten.

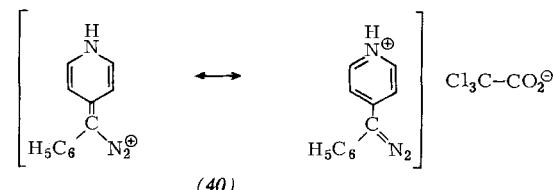
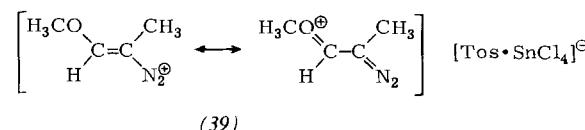
Durch Reaktion der Hydrazone (37a) und (37b) mit Antimonpentachlorid entstehen die noch stärker gespannten Acenaphthylen-1-diazonium-hexachloroantimonate (38a) bzw. (38b) mit einem Arylsubstituenten am Diazoniumkohlenstoffatom. Die besondere Stabilität von (38a), die bei dessen Derivat (38b) durch die Fluorsubstitution noch beträchtlich gesteigert ist, hat geometrische Gründe: Im Diazoniumion (38a) könnte der Arylsubstituent das nach der Stickstoff-Eliminierung verbleibende Vinylkation erst dann stabilisieren, wenn er sich senkrecht zum  $\sigma$ -Bindungsskelett der olefinischen C-Atome orientieren würde. Ein solcher Vorgang ist wegen der „Verschmelzung“ des fünfgliedrigen Rings mit dem Naphthalinsystem gänzlich ausgeschlossen. Ebenso ist auch das dem Indendiazoniumion (36b) entsprechende 3-Phenyl-2-indenyl-kation nicht fähig, durch Wanderung des Phenylrestes

in die 2-Stellung seinen Energieinhalt zu senken. – „Aromatische“ Diazoniumionen von Acenaphthylen sind noch unbekannt.



$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Zersetzung von (38) bei $^{\circ}\text{C}$
(a)	$\text{OCH}_3$	140–141
(b)	F	187–188

Weiterhin läßt sich die Beständigkeit von  $\alpha$ -Alkyl- oder  $\alpha$ -Arylethylendiazoniumverbindungen durch Substituenten erhöhen, die mit dem Diazoniumstickstoff in Resonanz treten können. So zersetzt sich das aus 1,1-Dimethoxyaceton-tosylhydrazone und Zinn-tetrachlorid zugängliche 1-Methoxypropen-2-diazoniumsalz (39) erst bei  $95^{\circ}\text{C}$ .

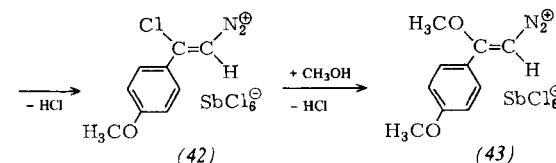
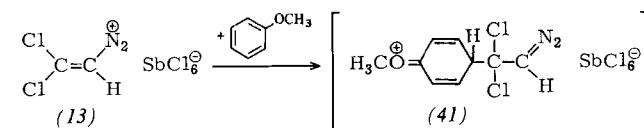


Sowohl im  $\alpha$ -(*p*-Nitrophenyl)-ethylendiazoniumsalz (9) als auch im Salz (40)<sup>[37]</sup> (Zersetzung bei  $97^{\circ}\text{C}$ ) wird der die Stickstoffabspaltung begünstigende Einfluß des Phenylrestes durch die Mesomeriestabilisierung vollständig überspielt.

### 3. Reaktionen der Alkendiazoniumsalze<sup>[19]</sup>

Im Gegensatz zu den Aren- sind die Alkendiazoniumionen nur mit Anionen sehr starker Säuren existenzfähig und reagieren bereits unterhalb Raumtemperatur spontan mit Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren und anderen Carbonylverbindungen.

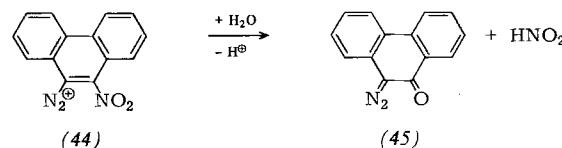
Wie die Substitutionsreaktionen von (13) und (42) demonstrieren, greifen nucleophile Agentien erwartungsgemäß am  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Ethyldiazonium-Gruppierung an.



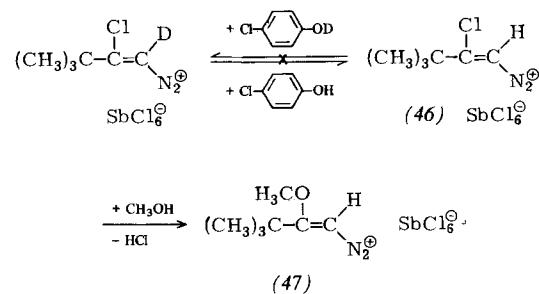
Das besonders elektrophile (13) vermag schon bei 0 bis 20°C in die *p*-Stellung des Anisols einzutreten. Dabei wird unter Chlorwasserstoff-Eliminierung das 2-Chlor-2-(*p*-methoxyphenyl)-ethylen-1-diazoniumsalz (42) gebildet. Während überschüssiges Anisol nicht mit (42) reagiert, kann das stärker basische Methanol auch das zweite Chloratom substituieren. Die Ausbeuten für die analysenrein und isomerenfrei isolierten Hexachloroantimonate (42) und (43) betragen 61 bzw. 56 %. Die postulierte Zwischenstufe (41) vereint eine starke Protoneinsäure und eine säureempfindliche Diazoalkangruppe in einem Molekül, doch kommt es nicht zur üblichen Entbindung von Stickstoff.

Die Reaktion (42) → (43) dürfte über eine analoge Verbindung verlaufen. Diese Umsetzung erfordert zwei bis drei mol Methanol pro mol (42), vermutlich weil ein Teil des Alkohols durch den frei werdenden Chlorwasserstoff „gebunden“ wird. Durch Zugabe von weiterem Methanol wird (43) schließlich zersetzt.

Auch im 10-Nitro-phenanthren-9-diazoniumion (44), dessen C<sup>9</sup>—C<sup>10</sup>-Bindung partiellen Alkencharakter besitzt, wird in verdünnter mineralsaurer Lösung die NO<sub>2</sub>-Gruppe durch Wasser unter Bildung von Diazophenanthron (45) verdrängt<sup>[38]</sup>.



Beim 2-Chlor-3,3-dimethyl-1-buten-1-diazoniumsalz (46) ist die Addition eines Nucleophils an C-2 durch die sperrige *tert*-Butylgruppe sehr erschwert. Daher sind weder Anisol-



(46) und O-deuteriertem *p*-Chlorphenol in 1,2-Dichlorethan beträgt das Intensitätsverhältnis der beiden Protonenarten [ $(CH_3)_3C-/-CH=N_2^+$ ] auch nach drei Stunden bei Raumtemperatur noch 9:1.

Im Lichte der vorstehenden Untersuchungen sind die Beobachtungen von *Newman* et al.<sup>[5]</sup> und *Kirmse* et al.<sup>[39]</sup> bemerkenswert, daß die aus *N*-Nitrosooxazolidonen erzeugten  $\beta,\beta'$ -Dialkylethylen diazoniumionen (24) und (25) trotz ihrer Kurzlebigkeit mit Natriummethanolat zu  $\alpha$ -Diazoolesinen deprotoniert und mit Alkalimetallaziden zu Vinylaziden umgesetzt werden können.

#### 4. Diazo-Valenzschwingungsspektren

Am Beispiel der Salze (8) und (9) wurde bereits erläutert, daß elektronenliefernde Substituenten an C-2 eines Ethylen-diazoniumions die positive Ladung übernehmen und somit den Bindungsgrad der NN-Dreifachbindung herabsetzen können. Mit zunehmendem Anteil dieser Grenzform sollte sich auch die Frequenz der betreffenden Diazo-Valenzschwingung verringern. Tabelle 3 zeigt Beispiele. 2-Chlorethylendiazoo-

Tabelle 3. Frequenzen der NN-Valenzschwingung von Alkendiazoniumsalzen  $R^1R^2C=CR^3-N_2^{\oplus}Y^-$ .

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Y	v [cm <sup>-1</sup> ]
(48)	Cl	H	H	SbCl <sub>6</sub>	2260 [a]
(13)	Cl	Cl	H	SbCl <sub>6</sub>	[b]
(46)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Cl	H	SbCl <sub>6</sub>	[a]
	Br	Br	H	SbCl <sub>6</sub>	{
	1-Adamantyl	Br	H	SbCl <sub>6</sub>	2240 [b]
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	Br	H	[Tos-SnCl <sub>4</sub> ]	[a]
(49)	Cl <sub>2</sub> C=CCl	Cl	H	[Tos-SnCl <sub>4</sub> ]	2220 [a]
(19)	2,2'-Biphenylylen		H	SbCl <sub>6</sub>	2210 [c]
(47)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H <sub>3</sub> CO	H	SbCl <sub>6</sub>	2205 [a]
(39)	H <sub>3</sub> CO	H	CH <sub>3</sub>	[Tos-SnCl <sub>4</sub> ]	2200 [a]
(42)	p-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Cl	H	SnCl <sub>6</sub>	2200 [c]
(43)	p-H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> CO	H	SbCl <sub>6</sub>	2190 [c]
(8)	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	H	SbCl <sub>6</sub>	2180 [d]
(9)	Piperidino	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> O	p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	SbCl <sub>6</sub>	2110 [d]
(40)	—CH=CH—NH—CH=CH—		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl <sub>3</sub> C—CO <sub>2</sub>	2062 [d]

[a] Fest in Nujol. [b] In 1,2-Dichlorethan. [c] In Nitrobenzol. [d] KBr-Preßling.

noch Phenol imstande, unter den oben genannten Bedingungen den Halogen austausch zu vollziehen. Die mit Methanol rasch ablaufende Umwandlung von (46) in 2-Methoxy-3,3-dimethyl-1-but-en-1-diazonium-hexachloroantimonat (47) kann man jedoch spektroskopisch sicherstellen, weil mit dieser Reaktion eine charakteristische Verschiebung der Diazovalenzschwingungsbande nach längeren Wellen verbunden ist (Abschnitt 4).

Die starke Abschirmung des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms in (46) bietet die Möglichkeit zu prüfen, ob die Acidität des  $\alpha$ -Wasserstoffs ausreicht, um in Gegenwart von *p*-Chlorphenol ein Säure-Base-Gleichgewicht einzustellen. In 1:3-Mischungen aus

nium-hexachloroantimonat (48) sowie die folgenden fünf Verbindungen mit Halogen und *tert*-Alkylgruppen an C-2 haben die kurzwelligsten Diazo-Absorptionsbanden. Bei den beiden anschließenden Verbindungen (49) und (19) ist eine Trichlorvinyl- oder Biphenylgruppe an der Mesomerie mit dem Diazoniumstickstoff beteiligt. Die Anwesenheit von *p*-Methoxyphenyl- und Alkoxygruppen führt bei den Diazoniumverbindungen (47), (39), (42), (43) und (8) zu einer noch ausgeprägteren Verschiebung der NN-Schwingungsfrequenzen. Das Salz (9) ist aufgrund seines langwelligsten Absorptionsmaximums bereits mit Diazoessigester ( $\delta_{NN} = 2105 \text{ cm}^{-1}$ ) vergleichbar, während das Reimlinger-Salz (40) nach dem IR-

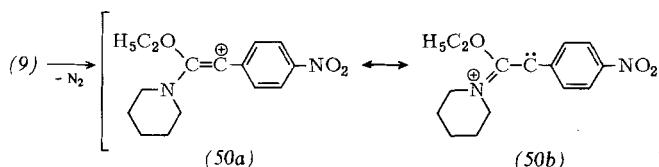
Spektrum als *N*-protoniertes Phenyl-4-pyridyl-diazomethan aufgefaßt werden muß.

Bei aromatischen Diazoniumsalzen ist der Einfluß von Ringsubstituenten auf die Lage der NN-Absorptionsbanden schon früher untersucht worden<sup>[40]</sup>. Die Stammverbindung der Arendiazoniumsalze, Benzoldiazonium-tetrafluoroborat, müßte mit ihrer Schwingungsbande bei  $2280\text{ cm}^{-1}$  an den Anfang von Tabelle 3 gesetzt werden.

## 5. Abschließende Betrachtungen und Ausblick

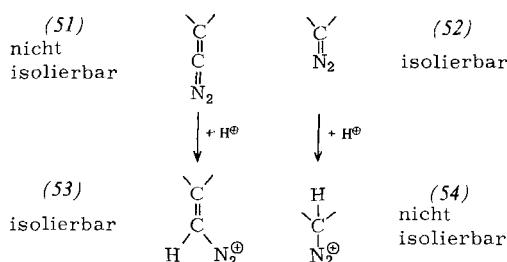
Aus den geschilderten Synthesemöglichkeiten für Alkendiazoniumsalze geht hervor, daß nur solche Alkendiazoniumionen eine für die Isolierung ausreichende thermische Stabilität besitzen, die bei der Stickstoffabspaltung energiereiche Vinylkationen bilden. Ausnahmen von dieser Regel sind lediglich die resonanzstabilisierten  $\beta$ -Alkoxy- und  $\beta$ -Dialkylaminoethylendiazoniumsalze. Diese Verbindungen – Produkte der *O*-Alkylierung von  $\alpha$ -Diazocarbonsäureamiden,  $\alpha$ -Diazocarbon-säureestern,  $\alpha$ -Diazoketonen und  $\alpha$ -Diaoaldehyden – sind die Bindeglieder zwischen den echten Alkendiazoniumionen und den ungeladenen aliphatischen Diazoverbindungen.

Eine ähnliche Übergangsstellung nimmt das beim Zerfall der mesomeriestabilisierten Alkendiazoniumverbindung (9)



entstehende Vinylkation (50a) ein, weil es in einer anderen mesomeren Grenzform (50b) auch als Imoniumion mit  $\beta$ -Alkoxy-carben-Teilstruktur betrachtet werden kann. Der Energiegewinn durch die Resonanz zwischen (50a) und (50b) muß jedoch beträchtlich kleiner als der Verlust an Mesomerieenergie sein, den das Alkendiazoniumsalz (9) bei der Eliminierung des Diazoniumstickstoffs in Kauf nehmen muß. Dies wird daraus abgeleitet, daß der Stickstoff in (9) eine viel schlechtere Austrittsgruppe als im Normalfall ist.

Soweit Alkendiazoniumionen ein H-Atom am  $\alpha$ -Kohlenstoff tragen, kann man sie als protonierte Form eines  $\alpha$ -Diaoalkens ansehen. Ein Vergleich der  $\alpha$ -Diaoalkene (51) mit den Diazoalkenen (52) ergibt, daß im ersten Fall nur die protonierte Spezies (53) isolierbar ist, während die aus den isolierbaren Diazoalkenen (52) hervorgehenden Alkyldiazoniumionen (54) nur als kurzlebige Zwischenstufen auftreten.



Durch die Einführung der Diazoniumgruppe in Alkene sind chemische Individuen zugänglich geworden, die selbst das Tetracyanethylen hinsichtlich der elektrophilen Eigenschaften weit übertreffen. Aus diesem Grunde dürfte in den Umsetzun-

gen von Ethylendiazoniumsalzen mit anderen Alkenen und „1,3-Dipolen“ noch ein ungenutztes Synthese-Potential schlummern. Einen Hinweis auf Cycloadditionen der Alkendiazoniumionen an die Nitrogruppe gibt die Beobachtung, daß die besonders reaktiven Verbindungen (13) und (38a) in Nitrobenzol schon bei Raumtemperatur Stickstoff freisetzen.

Darüber hinaus ermöglichen es Alkendiazoniumionen, die Stabilität von Vinylkationen in einem Bereich zu untersuchen, der durch Heterolyse von Vinyl-perfluoralkansulfonaten nicht zugänglich ist. Hierbei besteht das Hauptinteresse in der Erzeugung von primären Vinylkationen, die bisher nur bei der Anlagerung von 1-Adamantylketionen an Acetylen<sup>[41]</sup> und bei der Photolyse von Iodolefinen<sup>[42]</sup> eindeutig nachgewiesen werden konnten.

Eingegangen am 1. Dezember 1978 [A 265]

- [1] K. H. Saunders: The Aromatic Diazo-Compounds and their Technical Application. Edward Arnold, London 1949.
- [2] H. Zollinger: Diazo and Azo Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1961.
- [3] D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier, B. R. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. 87, 863 (1965); D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier, M. L. Farmer, ibid. 87, 874 (1965).
- [4] W. M. Jones, F. W. Miller, J. Am. Chem. Soc. 89, 1960 (1967).
- [5] M. S. Newman, A. O. M. Okorodudu, J. Org. Chem. 34, 1220 (1969).
- [6] M. S. Newman, C. D. Beard, J. Am. Chem. Soc. 92, 7564 (1970).
- [7] L. Wolff, P. Bock, G. Lorentz, P. Trappe, Justus Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902).
- [8] H. Staudinger, J. Becker, H. Hirzel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 1978 (1916).
- [9] E. Fahr, W. D. Hörmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 682, 48 (1965).
- [10] F. Klages, H. A. Jung, P. Hegenberg, Chem. Ber. 99, 1704 (1966).
- [11] K. Bott, Angew. Chem. 76, 992 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 804 (1964); Tetrahedron 22, 1251 (1966).
- [12] F. Klages, E. Zange, Chem. Ber. 92, 1828 (1959).
- [13] M. Regitz, H. Schwall, Justus Liebigs Ann. Chem. 728, 99 (1969).
- [14] K. Bott, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 148 (1965).
- [15] G. A. Olah, N. Friedman, J. M. Bollinger, J. Lukas, J. Am. Chem. Soc. 88, 5328 (1966).
- [16] K. Bott, Tetrahedron Lett. 1971, 2227.
- [17] K. Bott, DOS 2042986 (1970), Chemische Werke Hüls; Chem. Abstr. 76, 126374n (1972).
- [18] K. Bott, Angew. Chem. 82, 953 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 954 (1970).
- [19] K. Bott, Chem. Ber. 108, 402 (1975).
- [20] K. Bodendorf, H. Böhme, Justus Liebigs Ann. Chem. 516, 1 (1935).
- [21] K. Bott, Synthesis 1973, 161.
- [22] F. D. Chattaway, R. Bennett, J. Chem. Soc. 1927, 2850.
- [23] A. Eschenmoser, D. Felix, G. Ohloff, Helv. Chim. Acta 50, 708 (1967).
- [24] P. Wieland, Helv. Chim. Acta 53, 171 (1970).
- [25] G. Rosini, S. Cacchi, J. Org. Chem. 37, 1856 (1972).
- [26] P. J. Stang, D. P. Fox, J. Org. Chem. 42, 1667 (1977).
- [27] J. Schantl, Monatsh. Chem. 103, 1705 (1972).
- [28] G. Modena, U. Tonellato, Adv. Phys. Org. Chem. 9, 185 (1971).
- [29] M. Hanack, Acc. Chem. Res. 9, 364 (1976).
- [30] M. Hanack, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 333 (1978).
- [31] P. J. Stang, Acc. Chem. Res. 11, 107 (1978).
- [32] P. J. Stang, T. E. Dueber, Tetrahedron Lett. 1977, 563.
- [33] K. Bott, Fette, Seifen, Anstrichm. 76, 443 (1974).
- [34] W. Kirmse, Angew. Chem. 88, 273 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 251 (1976).
- [35] W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack, P. J. Stang, J. Am. Chem. Soc. 93, 1513 (1971).
- [36] H. Klingelhöfer, Ingenieurarbeit, Fachhochschule Münster 1972.
- [37] H. Reimlinger, Angew. Chem. 75, 788 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 482 (1963).
- [38] J. W. Barton, A. R. Grinham, E. K. Whitaker, J. Chem. Soc. C 1971, 1384.
- [39] W. Kirmse, O. Schnurr, J. Am. Chem. Soc. 99, 3539 (1977).
- [40] K. B. Whetsel, G. F. Hawkins, F. E. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 78, 3360 (1956).
- [41] K. Bott, Justus Liebigs Ann. Chem. 766, 51 (1972).
- [42] S. A. McNeely, P. J. Kropp, J. Am. Chem. Soc. 98, 4319 (1976).